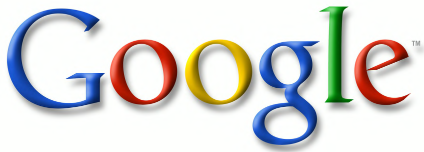


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

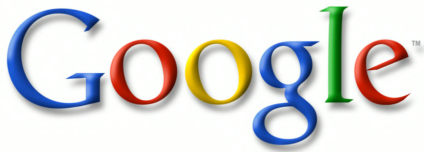
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

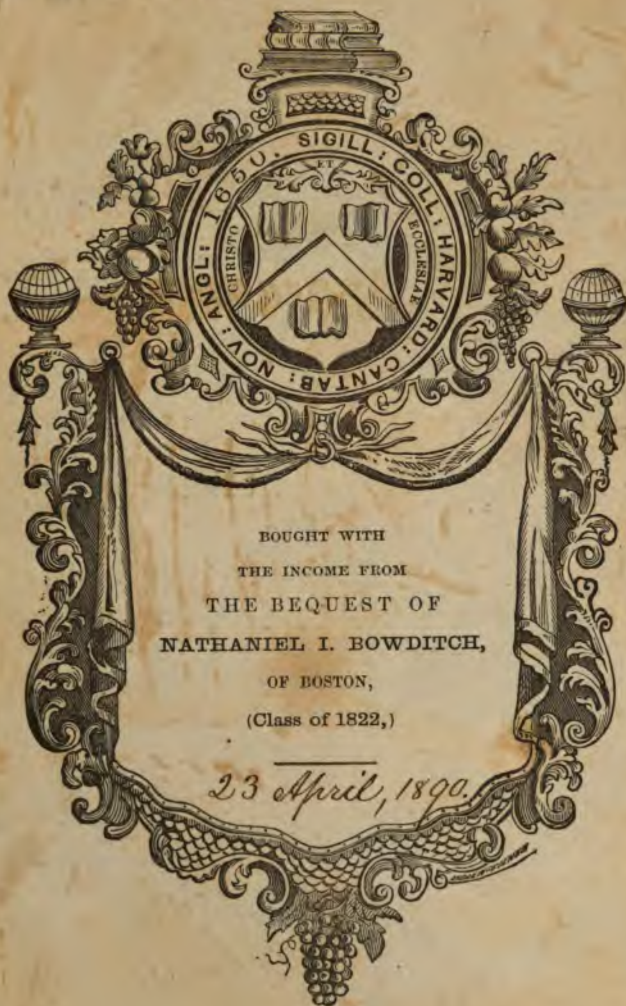
# Analyse der Fette

# und Wachsarten

von

Dr. Rudolf Benedikt

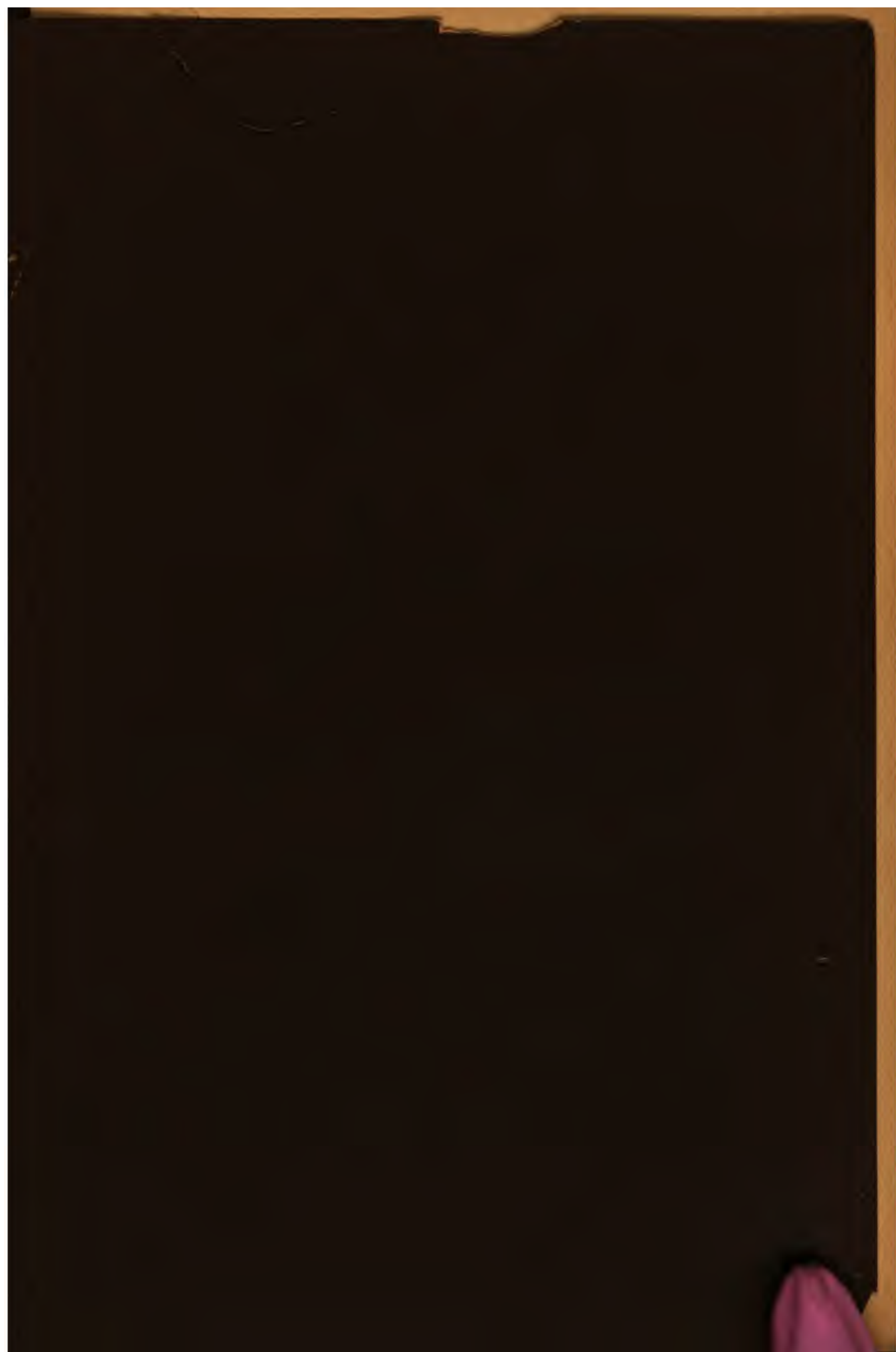
Chem 1108.86




BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)

23 April, 1890.

GODF[...] CIENCE LIBRARY



— 9721

# Analyse der Fette

## und Wachsarten.

Von

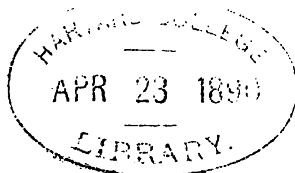
**Dr. Rudolf Benedikt,**
Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.




Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1886.

~~V 3102~~
Chem 1108.86




Bowditch fund.

CABOT SCIENCE LIBRARY

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

# Vorwort.

Die chemische Untersuchung der Fette, welche bis vor wenigen Jahren arg vernachlässigt war, hat in letzter Zeit eine so erfreuliche Ausbildung erhalten, dass viele der wichtigsten Fragen, welche der Handel, die Industrie, die Controle der Nahrungsmittel u. s. w. an den Chemiker über die Fette zu stellen haben, ohne Schwierigkeit gelöst werden können. Der Verfasser hat es sich zur Aufgabe gemacht, das reichhaltige, in Zeitschriften chemischen, pharmaceutischen und technischen Inhaltes zerstreute Material zur chemischen Analyse der Fette und Wachsarten zu sammeln, systematisch anzuordnen und zum Theil auch zu ergänzen, und hofft, damit den Anstoss zur allgemeineren Anwendung der neueren Methoden der Fettanalyse zu geben.

Zahlreiche werthvolle Angaben sind ferner einigen grösseren Werken entnommen worden, von denen ganz besonders genannt seien:

Die Fette. Nach Theod. Chateau bearbeitet und mit Zusätzen vermehrt von Dr. Hugo Hartmann. Leipzig. Wolfgang Gerhard. 1864.

Lehrbuch der organischen qualitativen Analyse von Professor Dr. Chr. Th. Barfoed. Kopenhagen. Andr. Fred. Höst & Sohn 1881.

Die Technologie der Fette und Oele von Dr. Carl Schaedler. Berlin. Polytechnische Buchhandlung 1883.

Chemisch-technische Analyse von Dr. Jul. Post. Braunschweig. Fr. Vieweg & Sohn 1881.

Herrn Leopold Mayer, Chemiker der Apollokerzenfabrik in Wien, welcher mich mit seinem werthvollen Rathe auf das freundlichste unterstützte, sage ich meinen besten Dank.

Wien, April 1886.

**Dr. Rudolf Benedikt.**

# Inhaltsverzeichniss.

# I.

# Bestandtheile der Fette und Wachsarten.

Unter der Bezeichnung der natürlichen „Fette und Wachsarten“ versteht man alle vom pflanzlichen oder thierischen Organismus gebildeten Substanzen, welche ihrer Hauptmasse nach aus Glycerin- oder anderen Aethern der höheren Glieder der Fettsäurereihen, mit oder ohne Beimischung der freien Säuren selbst, bestehen.

Man unterscheidet sie nach ihrer Consistenz in

1. Flüssige Fette oder Oele. Die von Seethieren stammenden flüssigen Fette heissen Thrane.
2. Halbweiche Fette (Schmalz- und Butterarten),
3. Feste Fette und
4. Wachsarten, welche hart und brüchig sind.

Die drei ersten Gruppen, die Fette, unterscheiden sich von der letzten, welche die Wachsarten umfasst, durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt sowie wesentlich dadurch, dass sie sich eigenthümlich schlüpfrig, „fettig“ angreifen, während die Wachsarten entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder doch nach dem Erwärmen klebrig sind.

Auch in chemischer Hinsicht unterscheiden sich die Fette von den Wachsarten, indem die ersteren als wesentliche Bestandtheile die neutralen Glycerinäther der Fettsäuren, die letzteren dagegen aus einatomigen, hoch zusammengesetzten Alkoholen und Fettsäuren entstandene Aether enthalten. Diese auf chemischer Grundlage basirende Eintheilung stimmt jedoch mit dem Sprachgebrauch nicht in allen Fällen überein, so besteht z. B. das „japanische Wachs“ fast ausschliesslich aus Glyceriden und der meist zu den Fetten gerechnete Walrath sollte als palmitinsaurer Cetyläther den Wachsarten zugezählt werden.

Die die Fette und Wachsarten constituirenden Glyceride und Aether lassen sich durch Erhitzen mit Basen, mit verdünnten Säuren

oder auch mit überhitztem Wasserdampf in Fettsäuren und Glycerin, respective in Fettsäuren und einatomige Alkohole zerlegen, „verseifen“. Mit Hülfe dieses weiter unten eingehender besprochenen Processes sind aus den Fetten und Wachsarten folgende Säuren und Alkohole gewonnen worden:

## A. Säuren.

1. Säuren von der Zusammensetzung $C_n H_{2n} O_2$ (Essigsäurereihe)
   - $C_4 H_8 O_2$ Buttersäure
   - $C_5 H_{10} O_2$ Isovaleriansäure
   - $C_6 H_{12} O_2$ Capronsäure (Isobutylessigsäure)
   - $C_8 H_{16} O_2$ Caprylsäure
   - $C_9 H_{18} O_2$ Pelargonsäure
   - $C_{10} H_{20} O_2$ Caprinsäure
   - $C_{12} H_{24} O_2$ Laurinsäure
   - $C_{14} H_{28} O_2$ Myristinsäure
   - $C_{15} H_{30} O_2$ Isocetinsäure
   - $C_{16} H_{32} O_2$ Palmitinsäure
   - $C_{17} H_{34} O_2$ Margarinsäure
   - $C_{18} H_{36} O_2$ Stearinsäure
   - $C_{20} H_{40} O_2$ Arachinsäure
   - $C_{21} H_{42} O_2$ Medullinsäure
   - $C_{22} H_{44} O_2$ Behensäure
   - $C_{25} H_{50} O_2$ Hyaenasäure
   - $C_{27} H_{54} O_2$ Cerotinsäure
   - $C_{64} H_{128} O_2$ Theobrominsäure.
2. Säuren von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-2} O_2$ (Acrylsäure- oder Oelsäurereihe)
   - $C_5 H_8 O_2$ Tiglinsäure
   - $C_{16} H_{30} O_2$ Hypogäasäure
   - $C_{16} H_{30} O_2$ Physetölsäure
   - $C_{18} H_{34} O_2$ Oelsäure
   - $C_{19} H_{36} O_2$ Döglingsäure
   - $C_{22} H_{42} O_2$ Eruca- oder Brassicasäure.
3. Säuren von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-4} O_2$
   - $C_{16} H_{28} O_2$ Leinölsäure
   - $C_{17} H_{30} O_2$ Eläomargarinsäure.
4. Säuren von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-2} O_3$
   - $C_{18} H_{34} O_3$ Ricinusölsäure.

## B. Alkohole.

1. Alkohole von der Zusammensetzung $C_n H_{2n+2} O_3$
   $C_3 H_8 O_3$ Glycerin.
2. Alkohole von der Zusammensetzung $C_n H_{2n+2} O$
   $C_{16} H_{34} O$ Cetylalkohol (Aethal)
   $C_{18} H_{38} O$ Oktadekylalkohol
   $C_{27} H_{56} O$ Cerylalkohol und Isocerylalkohol
   $C_{30} H_{62} O$ Myricylalkohol (Melissylalkohol).
3. Alkohole der aromatischen Reihe
   $C_{26} H_{44} O$ Cholesterin
   $C_{26} H_{44} O$ Isocholesterin.

## A. Säuren.

### Vorkommen und Eigenschaften der Fettsäuren.

**Vorkommen.** Die oben verzeichneten Fettsäuren sind durchaus nicht im gleichen Masse an der Zusammensetzung der Fette betheiligt. Das Vorkommen von Fettsäuren, deren Formeln eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten (Isovaleriansäure, Pelargonsäure, Isocetinsäure, Margarinsäure, Medullinsäure, Tiglinsäure) ist sehr selten und meist auf ein einziges Fett beschränkt, die meisten Fette enthalten nur Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen. Unter ihnen wiegen der Quantität nach Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (bei anderen Fetten Leinölsäure) bei weitem vor, so dass die meisten Fette ihrer Hauptmasse nach aus einer Mischung der Glycerinäther dieser Fettsäuren bestehen. Daneben finden sich sehr häufig Glyceride der niedrigeren Fettsäuren, jedoch nur in geringer Menge vor. Demzufolge ist ein grösserer Gehalt an einer anderen Fettsäure als Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure meist ganz characteristisch für ein bestimmtes Fett, wie folgende Uebersicht zeigt.

Buttersäure kommt als Glycerinäther (Butyrin) in etwas grösserer Menge (etwa 2%) in der Kuhbutter vor.

Isovaleriansäure findet sich an Glycerin gebunden im Delphinthran.

Von den Capronsäuren bildet die Isobutylessigsäure als Caproin einen Bestandtheil des Butterfettes und des Cocosöles, in denen ausserdem noch Caprylsäure und Caprinsäure als Caprylin

und Caprin vorkommen. Uebersteigt die Summe der Gehalte eines Fettes an Glyceriden der niedrigeren Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure) 1—2 Procente, so kann dies als characteristisches Merkmal zur Erkennung dienen. So enthält die Kuhbutter circa 8, das Cocosnussfett 4—5 Procente der Glyceride der genannten Säuren.

Das Glycerid der Laurinsäure (Laurin oder Laurostearin) ist der Hauptbestandtheil des Fangkallakfettes und ist ferner in grösserer Menge im Lorbeerfett enthalten.

Myristinsäure findet sich als Myristin in der Muskatbutter,

Margarinsäure im Leichenwachs,

Arachinsäure als Glycerid (Arachin) im Erdnussöl.

Ebenfalls als Glycerinäther sind Medullinsäure im Ochsenmark, Behensäure im Behenöl und Hyaenasäure in der Analdrüsentasche von Hyaena striata entdeckt worden.

Die Cerotinsäure bildet im freien Zustande einen Hauptbestandtheil des Bienenwachses und als cerotinsäurer Ceryläther des chinesischen Wachses.

Wieder als Glycerinäther kommen vor die Theobromasäure in der Cacaobutter und von den Gliedern der Oelsäurereihe die Tiglinsäure im Crotonöl, die Hypogäasäure im Erdnussöl, Physetölsäure im Walrathöl, Döglingsäure im Döglingthran und Erucasäure im Rüböl.

Das Glycerid der Leinölsäure ist ein Hauptbestandtheil des Leinöles und wohl auch der anderen trocknenden Oele, das Glycerid der Ricinusölsäure des Ricinusöles.

**Schmelzpunkte der Fettsäuren.** Die ersten Glieder der Essigsäurereihe bis zur Caprinsäure, die Oelsäure, Döglingsäure, Leinöl- und Ricinusölsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die anderen fest. In folgender Uebersicht sind die Schmelzpunkte der wichtigeren Säuren zusammengestellt:

| | |
|---|---|
| Caprinsäure | 31·3° C. |
| Laurinsäure | 43·6 - |
| Myristinsäure | 53·8 - |
| Palmitinsäure | 62·0 - |
| Stearinsäure | 69·2 - |
| Arachinsäure | 75·0 - |
| Behensäure | 73·0 - |
| Cerotinsäure | 78·0 - |

| | |
|---|---|
| Theobromasäure | 72·2 - |
| Tiglinsäure | 64·5 - |
| Hypogäasäure | 33° C. |
| Physetölsäure | 30 - |
| Erucasäure | 33—34° C. |

Eläomargarinsäure 48·5° C.

Siedepunkte. Von den in den natürlichen Fetten häufiger vorkommenden Fettsäuren sind nur die folgenden bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig:

| | | |
|---|---|---|
| Buttersäure | bei | 162·3° C. |
| Capronsäure | - ca. | 200 - |
| Caprylsäure | - | 236 - |
| Caprinsäure | - | 268—270° C. |

Alle anderen zersetzen sich, wenn man sie für sich allein unter gewöhnlichem Druck destillirt, mindestens theilweise, dagegen sind viele von ihnen bei vermindertem Druck unzersetzt flüchtig und können auch mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt werden.

Unter einem Druck von 100 mm ist z. B. der Siedepunkt der

| | |
|---|---|
| Laurinsäure | 225 ° C. |
| Myristinsäure | 250·5 - |
| Palmitinsäure | 271·5 - |
| Stearinsäure | 291 - |

Die bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirenden Säuren bezeichnet man als flüchtige, die andern als nichtflüchtige Fettsäuren.

**Löslichkeit der Fettsäuren.** Die ersten Glieder der Fettsäurereihe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$ sind mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, Capronsäure ist in Wasser löslich aber damit nicht mehr mischbar, dann nimmt die Löslichkeit sehr rasch ab. Caprylsäure braucht schon 400 Th. siedenden Wassers zur Lösung und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab, Caprinsäure und Laurinsäure sind auch in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, die anderen Fettsäuren sind ganz unlöslich in Wasser. Die Säuren bis zur Caprinsäure werden daher auch als lösliche Fettsäuren bezeichnet, die Laurinsäure steht an der Grenze zwischen den löslichen und unlöslichen Fettsäuren.

Destillirt man wässrige Lösungen der flüchtigen Fettsäuren hinreichend lange, eventuell unter Ersatz des verdampfenden Wassers,

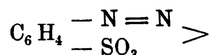
so kann man sie vollständig in das Destillat bringen und zwar um so leichter, je höher der Siedepunkt der Säure liegt, so dass z. B. bei Gemengen von Buttersäure und Capronsäure die letztere zuerst übergeht.

In heissem Alkohol sind sämmtliche Fettsäuren löslich.

**Reaction der Fettsäurelösungen.** Bei der technischen Untersuchung der Fette werden häufig Titrirungen der freien Fettsäuren vorgenommen, es ist desshalb wichtig zu wissen, wie dieselben auf die verschiedenen Indicatoren einwirken.

Von den zahlreichen Indicatoren, welche dem Analytiker gegenwärtig zur Verfügung stehen, kann man für die Analyse der Fette und der daraus dargestellten Produkte das Phenolphtaleïn und Methylorange (Tropäolin 00) auswählen, womit man unter Beibehaltung der Lackmustinctur oder des dafür in jüngster Zeit als Ersatz empfohlenen Lackmoïds vollständig ausreicht.

Das Methylorange, ein in der Seidenfärberei viel benutzter Azofarbstoff, wird aus Diazobenzolsulfosäure



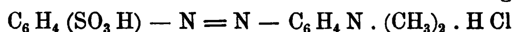
$$C_6H_4 \begin{matrix} -N=N \\ -SO_3 \end{matrix} >$$

und Dimethylanilin dargestellt. Es ist das Ammonsalz der Dimethylanilin-Azobenzolsulfosäure und hat die Formel



$$C_6H_4 \begin{matrix} -SO_3NH_4 \\ -N=N-C_6H_4N \end{matrix} \begin{matrix} -CH_3 \\ -CH_3. \end{matrix}$$

Es löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf, die Lösung wird bei Zusatz einer starken Säure carmoisinroth, in dicken Schichten gelbroth, indem sich ein Salz von der Zusammensetzung



$$C_6H_4(SO_3H)-N=N-C_6H_4N.(CH_3)_2.HCl$$

bildet. In sehr verdünnten Lösungen ist der Uebergang von der gelblich-weissen Farbe der neutralen Lösung in Roth ein sehr scharfer.

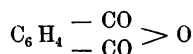
Schwache Säuren, wie z. B. Kohlensäure, bringen keine Röthung hervor, daher kann man Carbonate mit Methylorange titriren, ohne die durch einen Säureüberschuss in Freiheit gesetzte Kohlensäure zuerst durch Kochen zu vertreiben. Dieser Indicator eignet sich ferner vortrefflich zur Titrirung der Mineralsäuren.

Ein Ueberschuss der wasserlöslichen Fettsäuren röthet die Lösung dieses Farbstoffes ebenfalls, beim Titriren mit Alkali ist der Uebergang jedoch nicht scharf und die saure Reaction ist schon verschwunden, wenn sich noch beträchtliche Mengen freier Fettsäure vorfinden. Für diesen Zweck ist also Methylorange nicht zu ver-

wenden. Die unlöslichen Fettsäuren z. B. Stearinsäure oder Oelsäure bringen in alkoholischer Lösung gar keine Veränderung hervor, so dass man in einem Gemenge solcher Säuren mit freien Sulfosäuren, wie sie im Vaselin und im Türkischrothöl enthalten sein können, die letzteren unbeschadet der Anwesenheit der ersteren mit diesem Indicator titriren kann.

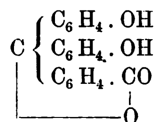
Zur Herstellung der Indicatorlösung löst man 0·2—0·4 Gramm Farbstoff in 1 Liter Wasser.

Phenolphtaleïn wird durch 10—12 stündiges Erhitzen einer Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid



in 200 g concentrirter Schwefelsäure mit 500 g Phenol $C_6H_5 . OH$ auf 115—120° bereitet. Die heisse Schmelze wird in kochendes Wasser gegossen und bis zum Verschwinden des Phenolgeruches mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand ist für die Verwendung als Indicator hinreichend rein.

Das Phenolphtaleïn hat die Formel



Die Indicatorlösung enthält 0·5—1 g Phenolphtaleïn in einem Liter Weingeist. Die Lösung ist gelblich gefärbt und wird durch den geringsten Zusatz von Alkali in Folge der Bildung des entsprechenden Salzes geröthet. Diese Salze werden auch durch schwache Säuren vollständig zerlegt, so dass sich die unlöslichen Fettsäuren in alkoholischer Lösung sehr scharf mit Phenolphtaleïn titriren lassen. Zur Titrirung der wasserlöslichen Fettsäuren ist es ebenso brauchbar wie Lackmus, welcher Indicator jedoch für diesen Zweck noch von Einigen vorgezogen wird.

Lackmus. Die nach den bekannten Vorschriften bereitete Lackmustinctur wird in der Fettanalyse zur Titrirung der flüchtigen Fettsäuren und auch von Mineralsäuren, Alkalien, Carbonaten etc. benutzt. Die Angabe Rechenberg's[1]), dass die Alkali- und Erdalkalisalze der Fettsäuren (speciell der Buttersäure) sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction lösen, fand ich nicht bestätigt.

---

[1]) Journal f. prakt. Chem. 224. 519.

Buttersäure lässt sich mit Lackmustinctur sehr gut titriren. Der Uebergang ist zwar allmählig, doch der Endpunkt der Titrirung, welcher erreicht ist, wenn die Flüssigkeit rein blau geworden ist, genau kennbar.

Das Lacmoïd[1]) wird durch Erhitzen von Resorcin mit Natriumnitrit gewonnen und aus der Lösung der Schmelze durch Aussalzen als Natriumverbindung ausgeschieden. E. Merck in Darmstadt stellt es gegenwärtig in reinem Zustande für analytische Zwecke dar. Seine chemische Constitution ist noch unbekannt. Es kann nach Thomson[2]) zur Titrirung von Alkalien, Ammon, alkalischen Erden und Mineralsäuren benutzt werden, ist aber unbrauchbar zur Bestimmung von Fettsäuren, da deren neutrale Salze schon Blaufärbung hervorrufen.

## 1. Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$.

### Buttersäure [$C_4 H_8 O_2$].

Die Buttersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und besitzt frisch destillirt einen essigsäureartigen Geruch, im verdünnten Zustande riecht sie sehr intensiv wie ranzige Butter. Sie siedet bei 162·3° und erstarrt bei — 19° blättrig. Ihr spec. Gewicht ist bei 14° C. 0·958. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, und kann daraus durch Chlorcalcium oder Kochsalz in öligen Tropfen ausgeschieden werden. Mit Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Die Lösungen der Buttersäure schmecken beissend sauer, röthen Lackmus und entfärben schwach alkalische Phenolphtaleïnlösungen. Auch Methylorange wird von Buttersäurelösungen, welche keine buttersauren Salze enthalten, geröthet.

Destillirt man eine wässrige verdünnte Lösung von Buttersäure, so geht sie vollständig ins Destillat, war die Verdünnung eine sehr grosse, so neutralisirt man zur raschen Erreichung dieses Zweckes vorher mit Natron, concentrirt durch Eindampfen, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt.

Concentrirte Buttersäure gibt beim Erwärmen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure Buttersäureäthylester, der sich auch

---

[1]) Benedikt und Julius, Monatshefte für Chemie 1884. 534. Traub und Hock, Berl. Ber. 17. 2615.

[2]) Chem. News 52. 18, 29.

in kleinster Menge durch seinen sehr angenehmen Ananasgeruch zu erkennen gibt. Will man Buttersäure mit Hilfe dieser Reaction in verdünnten Lösungen nachweisen, so neutralisirt man mit Natron, dampft zur Trockene ab und erwärmt den Rückstand mit Alkohol und Schwefelsäure.

Auch beim Verseifen von buttersäurehaltigen Fetten mit starkem Alkohol und Aetzkali ätherificirt sich ein Theil der Buttersäure.

Die Salze der Buttersäure sind mit Ausnahme der Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleiverbindungen in Wasser leicht löslich, die Alkalisalze zerfliesslich.

Das Kalksalz $(C_4 H_7 O_2)_2Ca + H_2 O$ zeigt insofern ein auffallendes Verhalten, als es in der Wärme weit weniger löslich ist, als bei gewöhnlicher Temperatur. Seine bei 14° C. dargestellte gesättigte Lösung enthält 1 Th. Salz in $3^1/_2$ Theilen Wasser. Sie gibt schon beim Erwärmen auf 30° einen Niederschlag; in der Kochhitze scheidet sich das Salz fast vollständig aus, um sich beim Erkalten wieder aufzulösen. Es ist auch in Alkohol löslich.

Buttersanres Silberoxyd $(C_4 H_7 O_2 Ag)$ löst sich in 200 Th. Wasser von 14°. Es scheidet sich je nach der Concentration der Lösungen in Flocken oder glänzenden Schuppen aus, wenn man nicht zu stark verdünnte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und buttersaurem Alkali vermischt.

**Capronsäure** $[C_6 H_{12} O_2]$.

Von den isomeren Capronsäuren kommt die Isobutylessigsäure in Fetten vor. Sie ist eine mit Wasser nicht mischbare, aber darin lösliche Flüssigkeit von schweissähnlichem Geruche. Das spec. Gewicht ist 0·925 bei 20°. Sie erstarrt noch nicht bei — 18° und siedet bei 199·7°.

**Caprylsäure** $[C_8 H_{16} O_2]$

ist ebenfalls flüssig, erstarrt beim Abkühlen auf + 12° zu einer krystallinischen Masse, die bei 16·5° schmilzt. Sie siedet bei 236 bis 237°, hat das spec. Gewicht 0·914 bei 20° C. und verbreitet einen intensiven Schweissgeruch. 1 Th. Caprylsäure bedarf 400 Theile siedenden Wassers zur Lösung.

**Caprinsäure** $[C_{10} H_{20} O_2]$

bildet bei gewöhnlicher Temperatur feine Blättchen, die bei 31·3 bis 31·4° schmelzen und einen Bocksgeruch verbreiten. Das spec. Gewicht der geschmolzenen Säure ist bei 37° 0·93, sie siedet bei 268—270°.

1 Theil Caprinsäure löst sich in ungefähr 1000 Theilen siedenden Wassers.

Wie die Löslichkeit der freien Säuren von der Buttersäure angefangen gegen die Caprinsäure stetig abnimmt, so werden auch die Salze immer schwerer löslich, nur die Alkalisalze bleiben leicht löslich. Als Beispiel für die Abnahme der Löslichkeit seien die Kalksalze angeführt. Es bedarf je ein Theil des Kalksalzes der Buttersäure 3·5 Theile, der Capronsäure 37 Theile, der Caprylsäure 200 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, während sich das Kalksalz der Caprinsäure erst in viel siedendem Wasser löst.

**Laurinsäure** $[C_{12} H_{24} O_2]$

ist das erste bei gewöhnlichem Druck nicht ganz ohne Zersetzung flüchtige Glied der Reihe $C_n H_{2n} O_2$. Sie ist fest, im umgeschmolzenen Zustande schuppig krystallinisch, und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln.

Sie schmilzt bei 48·6° und hat bei 20° das specifische Gewicht 0·883. Grosse Mengen siedenden Wassers bringen noch merkliche Mengen Laurinsäure in Lösung. Sie lässt sich noch sehr gut mit Wasserdämpfen destilliren, während von dem nächst höheren Gliede der Reihe, der Myristinsäure, nur mehr Spuren in's Destillat gehen.

**Myristinsäure** $[C_{14} H_{28} O_2]$

ist der Laurinsäure sehr ähnlich. Sie ist in Wasser vollständig unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Sie schmilzt bei 53·8°. Das spec. Gewicht der bei 53·8° geschmolzenen Säure ist 0·8622.

**Palmitinsäure** $[C_{16} H_{32} O_2]$.

Reine Palmitinsäure besteht aus feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln oder nach dem Schmelzen und Erstarren aus einer perlmutterglänzenden, schuppig krystallinischen Masse, ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 62° C., bei welcher Temperatur sie im flüssigen Zustande das spec. Gewicht 0·8527 besitzt. Sie ist bei ca. 350° C. zum grossen Theile unzersetzt destillirbar, bei einem auf 100 mm erniedrigten Druck siedet sie bei 268·5°.

Bringt man geschmolzene Palmitinsäure auf Papier oder lässt man eine alkoholische oder ätherische Palmitinsäurelösung auf Papier verdunsten, so entsteht ein Fettfleck.

Palmitinsäure ist in kaltem Alkohol schwer löslich, indem 100 Theile absoluten Alkohols nur 9·32 Theile der Säure lösen. Von siedendem Alkohol wird sie sehr leicht aufgenommen, so dass sie aus diesem Lösungsmittel gut umkrystallisirt werden kann. Die alkoholische Lösung reagirt sauer.

Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung auf Palmitinsäure, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich auf, wird aber beim Verdünnen wieder unverändert ausgeschieden. Kochende concentrirte Salpetersäure greift sie sehr langsam an. Die Salze der Palmitinsäure sind denen der Stearinsäure (s. unten) sehr ähnlich, nur sind sie um ein Geringes leichter löslich.

### **Margarinsäure** [$C_{17} H_{34} O_2$].

Die eigentliche Margarinsäure kommt in den technisch verwendbaren Fetten nicht vor. Hingegen werden Gemische von Palmitinsäure und Stearinsäure in der Technik hie und da als Margarinsäure, Gemische von Stearin und Palmitin als Margarin bezeichnet. Margarin oder Oleomargarin heisst ferner auch das zur Kunstbutterfabrikation verwendete, aus Palmitin, Stearin und Oleïn bestehende Fett.

### **Stearinsäure** [$C_{18} H_{36} O_2$].

Reine, aus Alkohol krystallisirte Stearinsäure besteht aus weissen glänzenden Blättern, welche bei 69·2° zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit schmelzen und beim Abkühlen zu einer krystallinischen durchscheinenden Masse erstarren. Beim Erhitzen auf 360° beginnt sie unter theilweiser Zersetzung zu sieden, unter vermindertem Druck lässt sie sich unverändert destilliren. Bei 100 mm Druck siedet sie bei 291°. Auch bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf geht sie scheinbar ganz unverändert über; nach den Erfahrungen, welche bei der fabriksmässigen Destillation von Fettsäuren gemacht wurden, zersetzt sich aber dabei doch ein kleiner Theil und geht in feste Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$ über.

Ihr specifisches Gewicht ist bei 11° genau gleich dem des Wassers, bei höheren Temperaturen schwimmt sie auf Wasser, weil sie sich durch die Wärme rascher ausdehnt als dieses. Das specifische Gewicht der bei 69·2 geschmolzenen Säure ist 0·8454.

Die Stearinsäure ist geruch- und geschmacklos, fühlt sich nicht fett an und macht im geschmolzenen oder gelösten Zustande auf Papier gebracht einen Fettfleck.

In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol. In kaltem Alkohol ist sie noch schwerer löslich als die Palmitinsäure, 1 Theil Stearinsäure löst sich in 40 Theilen absoluten Alkohols. Aether löst sie leicht auf, bei 23° C. löst 1 Theil Benzol 0·22 Theile, Schwefelkohlenstoff 0·3 Theile Stearinsäure.

Salze der Stearinsäure. Die Salze der Stearinsäure und der anderen nicht flüchtigen Fettsäuren werden Seifen genannt, die Alkalisalze sind in Wasser löslich, fast alle anderen Salze unlöslich oder schwer löslich.

Alkalisalze. Kocht man Stearinsäure mit wässrigen Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron, so wird Kohlensäure ausgetrieben und es bilden sich stearinsaure Salze. Man kommt rascher zum Ziele, wenn man eine kochende Lösung des Carbonates in eine alkoholische Stearinsäurelösung einträgt, die Flüssigkeit eindampft und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Alkalisalze sind im reinsten Zustande krystallisirt.

Gegen Wasser zeigen sie ein auch für die Alkaliseifen anderer Fettsäuren characteristisches Verhalten. In kaltem Wasser sind sie ziemlich schwer löslich, beim Kochen mit einer nicht zu grossen Menge Wasser lösen sie sich klar auf (Seifenleim), geben aber beim Erkalten eine trübe zähe Masse. Mit viel Wasser liefern sie keine klare Lösung, sondern eine trübe Flüssigkeit, welche beim Schütteln einen starken Schaum gibt, der ziemlich lange stehen bleibt. Die Trübung der verdünnten Flüssigkeit rührt davon her, dass sich die normalen Salze in saure Salze und freies Alkali zerlegen.

Durch Kochsalz werden die stearinsauren Salze aus ihren Lösungen ausgeschieden, das Kalisalz kann durch wiederholtes Aussalzen vollständig mit Chlornatrium in das Natronsalz umgewandelt werden.

Alkohol nimmt die stearinsauren Alkalien in der Wärme leicht auf, beim Erkalten concentrirter Lösungen scheiden sich die Seifen meist in gallertartigem Zustande aus, gehen aber bei längerem Stehen in krystallinische Form über. In Aether, Petroleumäther etc. sind sie unlöslich.

Das stearinsaure Kali $C_{17}H_{35}.COOK$ bildet fettglänzende Krystalle, die sich in 6·6 Theilen kochenden Alkohols lösen. Versetzt man seine heisse wässrige Lösung mit viel Wasser, so fällt in Wasser unlösliches, saures stearinsaures Kali $C_{18}H_{35}KO_2 . C_{18}H_{36}O_2$ in perlglänzenden Schuppen aus.

Stearinsaures Natron ist dem Kalisalz sehr ähnlich, es besteht aus glänzenden Blättern.

Stearinsaures Ammon gibt beim Erwärmen in wässriger Lösung Ammoniak ab und verwandelt sich in das saure Salz.

Die anderen Salze der Stearinsäure kann man durch Fällen der wässrigen Lösungen des stearinsauren Natrons mit Metallsalzen oder der alkoholischen Stearinsäurelösungen mit den essigsauren Salzen der betreffenden Metalle erhalten.

Stearinsaurer Kalk, Strontian und Baryt bilden krystallinische Niederschläge. Das Magnesiumsalz fällt ebenfalls krystallinisch aus, es ist in heissem Alkohol so weit löslich, dass es daraus umkrystallisirt werden kann, nahezu unlöslich dagegen in kaltem Alkohol.

Die Salze der Schwermetalle sind meist amorph, so das Silber-, Kupfer- und Bleisalz, welch letzteres bei 125° ohne Zersetzung schmelzbar ist.

Für die quantitative Bestimmung der Stearinsäure (und auch der Palmitinsäure) ist es von Belang, dass ihre unlöslichen Salze sich beim Waschen mit Wasser theilweise zersetzen. Wäscht man z. B. das Baryumsalz, so geht Baryt in Lösung und der Rückstand enthält freie Fettsäure, die sich mit Alkohol extrahiren lässt. Bei genaueren Untersuchungen sollen die Fettsäuren demnach nie in Form ihrer Salze gewogen, sondern erst aus denselben in Freiheit gesetzt werden[1]).

### Arachinsäure [$C_{20} H_{40} O_2$].

Die Arachinsäure schmilzt bei 75°. In kaltem Alkohol sehr schwer löslich wird sie von siedendem leicht aufgenommen, aber dabei zum Theil in ihren Aethylester verwandelt, wesshalb man beim Umkrystallisiren der Säure aus Alkohol, um Verluste möglichst zu vermeiden, gerade nur so lange kochen soll, bis Alles in Lösung gegangen ist. 100 Theile 90 procentigen Weingeists lösen bei 15° 0·022 Theile, bei 20° 0·045 Theile Arachinsäure[2]). Stearinsäure ist weit leichter löslich.

### Cerotinsäure [$C_{27} H_{54} O_2$].

Die aus dem Bienenwachs oder dem chinesischen Wachs nach den gewöhnlichen Methoden dargestellte rohe Cerotinsäure bildet

---

[1]) Chittenden und Smith, Chemiker Zeitung 9. 26.

[2]) Renard, Zeitschrift f. analyt. Chemie 12. 231.

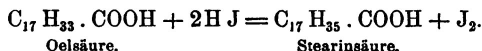
eine wachsartige Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 78 und 82° liegt. Sie löst sich in kochendem Alkohol auf und scheidet sich beim Erkalten in dünnen, theils geraden, theils gebogenen Nadeln ab und zwar im Laufe von ein paar Stunden so vollständig, dass die abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keinen eigentlichen Niederschlag, sondern nur eine geringe Trübung gibt, wodurch sie sich von Palmitinsäure und Stearinsäure unterscheidet. Beim Kochen mit kohlensaurem Natron oder verdünntem Natron geht sie nicht in Lösung, kochendes alkoholisches Kali löst sie auf, beim Erkalten erstarrt die Lösung des Kalisalzes vollständig (Barfoed). Auch die Cerotinsäure lässt sich in alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn titriren.

Die Cerotinsäure ist nach Schalfejew keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Säuren, was aber bei der Analyse der Wachsarten nicht in Betracht kommt.

## 2. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$.

Die Säuren dieser Reihe, welche Oelsäurereihe oder nach ihrem Anfangsgliede Acrylsäurereihe genannt wird, gehören zu den ungesättigten Verbindungen und besitzen demzufolge die Fähigkeit unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod und zwar je zwei Atome aufzunehmen, wobei sie in die Säuren der Essigsäurereihe oder deren Substitutionsprodukte übergehen.

Erhitzt man z. B. Oelsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (bei Gegenwart von Phosphor) auf 200—210°, so gibt sie Stearinsäure:



$$\underset{\text{Oelsäure.}}{C_{17} H_{33} . COOH} + 2 HJ = \underset{\text{Stearinsäure.}}{C_{17} H_{35} . COOH} + J_2.$$

Die hieher gehörigen Fettsäuren sind in Alkohol weit leichter löslich als die Glieder der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte.

### Hypogäasäure $[C_{16} H_{30} O_2]$.

Weisse bei 33° schmelzende Nadeln, welche sich an der Luft unter Bräunung allmählig zersetzen, wobei flüchtige Fettsäuren von ranzigem Geruche entstehen. Salpetrige Säure führt sie in die isomere, bei 39° schmelzende Gaidinsäure über. (Vgl. Elaïdinsäure S. 15.)

**Physetölsäure** [$C_{16}H_{30}O_2$]

hat dieselbe Zusammensetzung wie die Hypogäasäure, unterscheidet sich aber von dieser wesentlich dadurch, dass sie von salpetriger Säure nicht verändert wird. Sie schmilzt bei 30°.

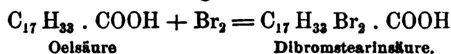
**Oelsäure** [$C_{18}H_{34}O_2$].

Ganz reine Oelsäure ist nur sehr schwer erhältlich, sie bildet in diesem Zustande ein farb- und geruchloses Oel, welches bei 4° erstarrt und erst bei 14° wieder schmilzt. Ihr specifisches Gewicht ist 0·898 bei 14° C., für sich allein ist sie bei gewöhnlichem Druck nicht destillirbar, geht aber bei 250° mit überhitztem Wasserdampf unzersetzt über. In ganz reinem Zustande soll sie Lackmuspapier nicht röthen, dagegen dürfte wohl auch die reine Oelsäure auf Phenolphtaleïn sauer reagiren, da aus Fetten durch Verseifung und Ansäuern der Seifenlösungen frisch dargestellte, auch sehr ölsäurereiche Fettsäuregemenge sich in alkoholischer Lösung mit diesem Indicator scharf titriren lassen.

Beim Stehen an der Luft wird die Oelsäure gelblich bis gelb, riecht dann ranzig und röthet Lackmuspapier.

Die Oelsäure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in kaltem Alkohol, selbst wenn er verdünnt ist; durch Zusatz grösserer Mengen Wasser wird sie aus ihren Lösungen abgeschieden. Auf der grösseren Löslichkeit der Oelsäure in einem Gemisch von Alkohol, Wasser und Essigsäure gegenüber den festen Fettsäuren hat David ein Trennungsverfahren für Fettsäuregemenge zu begründen versucht.

Lässt man in 7 Theile Oelsäure (1 Mol.) langsam 4 Theile Brom (1 Mol.) unter beständigem Schütteln eintropfen, so wird alles Brom aufgenommen und man erhält eine Dibromstearinsäure, die ihrer Entstehung nach als Oelsäuredibromid bezeichnet wird. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{17}H_{33}\,.\,COOH} + Br_2 = \underset{\text{Dibromstearinsäure.}}{C_{17}H_{33}Br_2\,.\,COOH}$$

Das Produkt bildet passend gereinigt ein gelbliches Oel. Aehnlich verhält sich eine alkoholische Oelsäurelösung gegen eine sublimathaltige alkoholische Jodlösung (s. Hübl's Verfahren).

Lässt man salpetrige Säure auf Oelsäure einwirken, so erstarrt dieselbe nach kurzer Zeit vollständig und ist nun in die isomere Elaïdinsäure umgewandelt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 45° schmelzenden Tafeln erhalten werden kann.

Die Salze der Oelsäure verhalten sich in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser denen der festen Fettsäuren ähnlich, indem nur die Alkalisalze löslich sind. Dagegen sind alle anderen Salze in Alkohol und einige auch in Aether löslich, zu den letzteren gehört das Bleisalz. Das Silbersalz der Oelsäure ist in Aether unlöslich.

Die Alkalisalze (Oelsäureseifen) scheiden sich aus ihren wässrigen Lösungen bei Zusatz von überschüssigem Alkali, Chlornatrium etc. aus. Viel Wasser zerlegt sie wie die stearinsauren Alkalien in saure Salze und freies Alkali. Alle Salze der Oelsäure sind weicher als die der festen Fettsäuren und meist unzersetzt schmelzbar.

Oelsaures Natron $C_{18}H_{33}NaO_2$ kann aus absolutem Alkohol krystallisirt erhalten werden. Es löst sich in 10 Theilen Wasser von 12°, in 20·6 Theilen Alkohol von der Dichte 0·821 bei 13° und in 100 Theilen siedenden Aethers.

Das Kalisalz bildet eine durchsichtige Gallerte, die in Wasser, Alkohol und Aether weit leichter löslich ist, als das Natronsalz.

Das Barytsalz ist ein in Wasser unlösliches Krystallpulver, welches bei 100° zusammenbackt, ohne zu schmelzen. Von kochendem Alkohol wird es sehr schwer aufgenommen.

Das bei gewöhnlicher Temperatur pulverige Bleisalz schmilzt bei 80° zu einem gelben Oele.

---

Die Döglingsäure $C_{19}H_{36}O_2$ ist noch wenig studirt, sie ist ein der Oelsäure ähnliches gelbes Oel, welches bei 4° erstarrt.

Die Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ oder Brassicasäure krystallisirt in Nadeln, die bei 33—34° schmelzen. Sie verhält sich im Allgemeinen der Oelsäure ziemlich ähnlich, vereinigt sich zum Beispiele mit 2 Atomen Brom, gibt mit salpetriger Säure die isomere Brassidinsäure, unterscheidet sich aber von ihr durch die Schwerlöslichkeit ihres Bleisalzes in kaltem Aether.

## 3. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$.

### Leinölsäure [$C_{16}H_{28}O_2$].

Die Leinölsäure ist ein schwach gelbliches, in der Kälte nicht erstarrendes Oel von specifischem Gewichte 0·9206 bei 14°. Sie reagirt schwach sauer und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mit salpetriger Säure gibt sie kein krystallinisches Produkt (Unterschied von den Säuren der Oelsäurereihe). Sie nimmt weit

rascher Sauerstoff aus der Luft auf als Oelsäure und geht, in dünnen Schichten der Einwirkung der Luft ausgesetzt, zuerst und zwar schon nach einigen Tagen in eine feste harzähnliche Substanz, welche Oxyoleïnsäure genannt wird, und schliesslich in einen neutralen, in Aether unlöslichen Körper, Linoxyn über.

Die Leinölsäure enthält zwei Atome Wasserstoff weniger als das ihr entsprechende Glied der Oelsäurereihe mit 16 Atomen Kohlenstoff, sie nimmt in Folge dessen auch bedeutend mehr Brom oder Jod auf als die Oelsäure.

Die Baryt- und Kalksalze der Leinölsäure lösen sich in siedendem Alkohol, die Kalk-, Zink-, Kupfer- und Bleisalze auch in Aether. Die meisten dieser Salze sind amorph, nur die Zinkverbindung kann krystallisirt erhalten werden.

---

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass auch noch andere Säuren dieser Reihe häufig in den Oelen vorkommen, jedoch bietet ihre Isolirung in Folge ihrer leichten Verharzbarkeit an der Luft grosse Schwierigkeiten. Bisher ist nur noch eine hieher gehörige Säure, die Eläomargarinsäure $C_{17} H_{30} O_2$, dargestellt worden und zwar aus dem Oel der Samen von Elaeococca vernicia. Sie bildet rhombische, bei 48° schmelzende Tafeln, die an der Luft bald verharzen. In alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt geht sie in die isomere Eläostearinsäure über, die bei 71° schmilzt.

## 4. Säuren der Reihe $C_n H_{2n-} O_3$.

### Ricinusölsäure $[C_{18} H_{34} O_3]$.

Die Ricinusölsäure (Ricinolsäure) ist bei 15° C. ein dickes Oel vom specifischen Gewichte 0·9400, welches beim Abkühlen auf —6 bis —10° vollständig erstarrt und sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig.

Ihrer Formel nach ist sie eine Oxyölsäure. Sie nimmt aus der Luft keinen Sauerstoff auf, gibt bei der Elaïdinreaction die bei 50° schmelzende Ricinelaïdinsäure und vereinigt sich mit Brom zu Ricinolsäuredibromid $C_{18} H_{34} Br_2 O_3$.

Die meisten ihrer Salze können krystallinisch erhalten werden, sie sind in ihren Löslichkeitsverhältnissen denen der Oelsäure ähnlich. Das Bleisalz ist in Aether löslich und schmilzt bei 100°.

# B. Alkohole.

## 1. Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O_3$.

### Glycerin [$C_3 H_8 O_3$].

Reines Glycerin ist eine farblose, rein süss schmeckende, schwer bewegliche Flüssigkeit von neutraler Reaction, welche in der Winterkälte dem rhombischen Systeme angehörige Krystalle absetzt und endlich zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, die erst bei 22° wieder schmilzt. Es fühlt sich schlüpfrig wie Oel an und bringt schon auf der Haut, besonders aber auf den Schleimhäuten das Gefühl von Wärme hervor, indem es den Geweben Wasser entzieht.

Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es ausserordentlich langsam, bei 100° gibt es schon merkbare Mengen ab, indem seine Spannkraft bei dieser Temperatur und 760 mm Barometerstand schon 64 mm beträgt. Bei 290° lässt es sich fast unzersetzt destilliren. Im Grossen wird es bei 180—200° mit überhitztem Dampf aus einem mit einer Reihe von Vorlagen verbundenen Kessel übergetrieben, wobei sich in der ersten Vorlage Glycerin mit geringem Wassergehalt, in den folgenden ein immer verdünnteres Produkt ansammelt.

Reines Glycerin kann in einer Schale bei ca. 150—200° ohne jeden Rückstand abgedampft werden. Dabei lässt es sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme ohne wahrnehmbaren Geruch. Erhitzt man es aber rasch auf dem Platinblech, so verbrennt es unter Entwicklung von Acroleïndämpfen.

Die Angaben über das specifische Gewicht des wasserfreien Glycerins stimmen nicht genau untereinander überein, was seinen Grund darin hat, dass das Glycerin sehr hygroskopisch ist und nur schwer von den letzten Antheilen Wasser befreit werden kann.

Von neueren Angaben über das specifische Gewicht des Glycerins seien angeführt:

1·26358 bei 15° bezogen auf Wasser von 0°, oder 1·26468 bezogen auf Wasser von 15° (Mendelejeff), 1·2653 bei 15° (Wasser von 15° = 1, Gerlach), 1·262 bei 17·5° (Strohmer).

Glycerin nimmt beim Stehen an der Luft bis zu 50% Wasser auf. Es lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, dabei tritt Volumverminderung und Temperaturerhöhung ein. Die grösste Erwärmung, nämlich um 5° tritt ein, wenn man 58 Gewichtstheile

Glycerin mit 42 Theilen Wasser mischt, die grösste Contraction beträgt ca. 1·1% (Gerlach). Dampft man seine wässrigen Lösungen auf dem Wasserbade ein, so verflüchtigt sich immer etwas Glycerin mit den Wasserdämpfen, der Rückstand kann durch Trocknen bei 100° nicht wasserfrei erhalten werden (s. Glycerinbestimmung). Glycerin ist mischbar mit Alkohol, leicht löslich in ätherhaltigem Alkohol, schwer löslich in Aether, indem 1 Theil Glycerin von der Dichte 1·23 ca. 500 Theile gewöhnlichen Aethers zur Lösung braucht. Seiner wässrigen Lösung kann es durch Schütteln mit Aether nicht entzogen werden.

Das Glycerin besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für viele Salze. 100 Theile Glycerin lösen 98 Theile krystallisirte Soda, 60 Theile Borax, 50 Theile Chlorzink, 40 Theile Alaun, 40 Theile Jodkalium, 30 Theile Kupfervitriol, 25 Theile Eisenvitriol, 20 Theile Bleizucker, 20 Theile kohlensaures Ammon, 20 Theile Chlorammonium, 10 Theile Chlorbaryum, 8 Theile Natriumbicarbonat, 7·5 Theile Quecksilberchlorid und 3·5 Theile chlorsaures Kali (Klever). 100 Theile Glycerin von 1·114 spec. Gewicht lösen 0·957 Theile Gyps. Auch in Wasser unlösliche Seifen werden von Glycerin gelöst, so lösen 100 Theile Glycerin von 1·114 spec. Gewicht 0·71 Theile ölsaures Eisenoxyd, 0·94 Theile ölsaure Magnesia und 1·18 Theile ölsauren Kalk (Asselin).

Verbindungen des Glycerins mit Basen. Glycerin löst Kalihydrat, alkalische Erden und Bleioxyd auf. Kalk, Strontian und Baryt werden aus solchen Lösungen durch Kohlensäure bis auf einen geringen Rest ausgefällt.

Natriumglycerinat [$C_3H_7O_3Na$] wird erhalten, wenn man eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol mit Glycerin mischt und den aus dem Alkoholat $C_3H_7O_3Na + C_2H_6O$ bestehenden Niederschlag bei 100° trocknet. Es ist ein weisses, sehr hygroskopisches Pulver, welches durch Wasser in Glycerin und Aetznatron zerlegt wird.

Bleiglycerinate. Zur Bereitung von Monoplumboglycerid $C_3H_6O_3Pb$ werden 22 g Bleizucker in 250 ccm. Wasser gelöst, mit 20 g Glycerin und sodann in der Hitze mit einer concentrirten Lösung von 15 g Kalihydrat versetzt. Die von einem geringen Niederschlage abfiltrirte Lösung scheidet nach ein bis zwei Tagen reichliche Mengen feiner weisser Nadeln, das Monoglycerinat aus. Wendet man Bleiessig statt Bleizucker an, so erhält man basische

Bleiglycerinate. Aus der Bildung dieser Verbindungen erklären sich auch die Resultate, welche man erhält, wenn man eine genau gewogene Menge Glycerin in wässriger Lösung über überschüssigem gewogenen Bleioxyd eindampft, den Rückstand bei 130—140° trocknet und wägt (s. Glycerinbestimmung nach Morawski). Das Gewicht entspricht dann nicht der Summe von Bleioxyd und Glycerin, sondern es ist geringer, entsprechend der Wassermenge, welche nach der Gleichung $C_3H_8O_3 + PbO = C_3H_6PbO_3 + H_2O$ ausgetreten ist.

Reactionen des Glycerins. Zum Nachweise des Glycerins kann schon der unangenehme, characteristische Acroleïngeruch dienen, der beim raschen Erhitzen auftritt. Derselbe entsteht auch beim Erhitzen der Glyceride, somit aller Fette und macht sich z. B. beim Auslöschen einer Oellampe oder Talgkerze bemerkbar. Noch deutlicher als beim Erhitzen reinen Glycerins tritt dieser Geruch auf, wenn man dasselbe vorher mit wasserentziehenden Substanzen mischt, z. B. mit dem doppelten Gewichte sauren, schwefelsauren Kalis. Das Acroleïn bildet sich dann nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Acroleïn.}}{C_3H_4O} + 2H_2O.$$

Acroleïn ist eine sehr heftig und unangenehm riechende, die Augen zu Thränen reizende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 52·4° siedet und an der Luft sehr leicht in ein amorphes Harz übergeht.

Eine mit Glycerin oder mit glycerinhaltiger Flüssigkeit befeuchtete Boraxperle färbt die Flamme grün.

Glycerin treibt Borsäure aus Boraxlösungen aus. Darauf gründet sich die folgende zum Nachweise von Glycerin geeignete Reaction. Sowohl die zu prüfende Flüssigkeit als auch eine Boraxlösung werden mit einigen Tropfen Lackmustinctur blau gefärbt und mit einander vermischt. Bei Gegenwart von Glycerin tritt dabei durch die freigewordene Borsäure Rothfärbung ein. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit blau, beim Erkalten neuerdings roth.

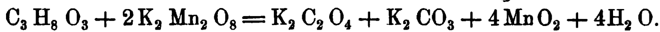
Versetzt man mit Schwefelsäure angesäuerte Glycerinlösungen mit Chamäleon, so wird dieses sehr langsam entfärbt. Auch in der Kochhitze wird das Glycerin nur sehr schwer vollständig oxydirt. So wurden nach Versuchen von Lenz[1]) beim Kochen verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuerter Glycerinlösungen mit einem Ueber-

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 34.

schüsse einer einprocentigen Permanganatlösung nur 24% jener Permanganatmenge reducirt, die zur vollständigen Oxydation nöthig gewesen wäre. Nur bei einem Ueberschuss von starker Chamäleonlösung ist die Oxydation vollständig.

Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung erhielten Campani und Bizzari Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und geringe Mengen Tartronsäure; verfährt man aber genau nach der Vorschrift von Benedikt und Zsigmondy (s. Glycerinbestimmung), so zerfällt das Glycerin glatt in Oxalsäure und Kohlensäure nach der Gleichung:



$$C_3H_8O_3 + 2K_2Mn_2O_8 = K_2C_2O_4 + K_2CO_3 + 4MnO_2 + 4H_2O.$$

Kupferoxyd wird von Glycerin nicht gelöst. Mit genügenden Mengen Glycerin versetzte Kupfersalzlösungen geben mit Kalilauge eine dunkelblaue Färbung, aber keinen Niederschlag.

Auf Fehling'sche Lösung übt das Glycerin nur dann eine schwache Reductionswirkung, wenn es nur mit wenig Wasser verdünnt ist. Kocht man solche Glycerinlösungen 10 Minuten mit Fehling'scher Lösung und lässt dann 24—48 Stunden stehen, so erhält man einen rothen oder gelben Niederschlag. Bei einer Verdünnung mit dem zehnfachen Wasservolumen tritt die Reaction nicht mehr auf.

Kochende ammoniakalische Silberlösung wird von reinem Glycerin nicht reducirt, nach Zusatz von Natron oder Kali scheidet sich jedoch sofort Silber aus. Eine Lösung von Platinchlorid in überschüssigem Aetznatron scheidet beim Erhitzen mit Glycerin Platin ab.

Eine sehr schöne und empfindliche Reaction auf Glycerin hat Reichl angegeben:

In einer Eprouvette werden 2 Tropfen Glycerin, 2 Tropfen geschmolzenes Phenol und ebensoviel Schwefelsäure sehr vorsichtig etwas über 120° erhitzt, wobei sich in der harzartigen Schmelze bald eine braune feste Masse bildet, die sich nach dem Abkühlen mit prachtvoll carmoisinrother Farbe in Ammon löst. Die Reaction gelingt nicht, wenn Substanzen vorhanden sind, die mit Schwefelsäure kohlige Produkte geben, weil sich diese in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe lösen, welche die Reaction verdeckt.

Oder: Kocht man eine kleine Menge der auf Glycerin zu prüfenden Substanz mit wenig Pyrogallol und mehreren Tropfen einer mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure,

so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Glycerin deutlich roth, nach Zusatz von Zinnchlorid violettroth. Kohlehydrate und einige Alkohole geben ähnliche Färbungen, die Möglichkeit ihrer Anwesenheit muss also ausgeschlossen sein.

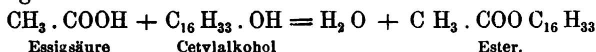
---

Isoglycerin. Wanklyn und Fox[1]) meinen gefunden zu haben, dass in den Fetten nicht ausschliesslich Glyceride, sondern auch „Isoglyceride“ vorkommen. Dem „Isoglycerin“ legen sie die Formel der Orthopropionsäure $C_2H_5 . C(OH)_3$ bei. Dasselbe könne nicht im freien Zustande bestehen, sondern zerfalle in Propionsäure $C_2H_5 . COOH$ und Wasser. Diese Hypothese ist so widersinnig, dass sie wohl keiner besonderen Widerlegung bedarf.

## 2. Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O$.

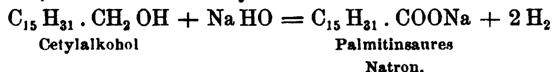
Die aus den Wachsarten oder wachsartigen Bestandtheilen einiger Fette darstellbaren einatomigen Alkohole, wie Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkohol sind sämmtlich feste, weisse, krystallisirbare Substanzen, welche unzersetzt schmelzen. Verdünnten Basen und Säuren gegenüber verhalten sie sich indifferent. Kocht man sie mit alkoholischer Kalilauge und verdünnt die Lösung mit Wasser, so scheiden sie sich unverändert wieder aus, sie sind somit nicht verseifbar.

Beim Erhitzen der Alkohole mit organischen Säuren, deren Chloriden oder Anhydriden bilden sich unter Wasseraustritt zusammengesetzte Aether (Ester), so gibt z. B. der Cetylalkohol beim Erhitzen mit Essigsäure und Schwefelsäure den Essigsäurecetylester nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 . COOH} + \underset{\text{Cetylalkohol}}{C_{16}H_{33} . OH} = H_2O + \underset{\text{Ester.}}{CH_3 . COO\,C_{16}H_{33}}$$

Ein characteristisches und zu ihrer Erkennung wohl geeignetes Verhalten zeigen diese Alkohole gegen Natronkalk, indem sie damit beim Erhitzen Wasserstoff entwickeln und die ihnen entsprechende Säure liefern, so z. B. der Cetylalkohol:



$$\underset{\text{Cetylalkohol}}{C_{15}H_{31} . CH_2OH} + NaHO = \underset{\text{Palmitinsaures Natron.}}{C_{15}H_{31} . COONa} + 2\,H_2$$

Man kann zur Aufsammlung, eventuell zum Messen des bei dieser quantitativen Reaction entwickelten Wasserstoffes nach C. Hell[2])

---

[1]) Chemical News 48. 49.

[2]) Liebig's Annalen 223. 269.

den beigezeichneten einfachen Apparat verwenden. In eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre wird zuerst etwas reiner Natronkalk, dann das Gemenge von Natronkalk mit dem Alkohol und darauf wieder eine ziemlich lange Schicht von reinem Natronkalk gebracht. Das Rohr wird mittelst eines dichtschliessenden Stopfens mit einer zweimal umgebogenen Glasröhre verbunden, über welche in einem hohen, mit gewöhnlichem oder Salzwasser gefüllten Cylinder



Fig. 1.

ein in Cubikcentimeter getheiltes und gleichfalls mit Wasser gefülltes Messrohr geschoben werden kann. Ist dies geschehen, so wird durch Heben des ganzen Apparates die Mündung der gebogenen Gasentwicklungsröhre bis nahe an den oberen Theil des graduirten Rohres gebracht, so dass schon die Entwicklung weniger Gasblasen genügt, damit die Röhre in den mit Gas erfüllten Raum des Messrohres hineinragt.

Man erhitzt mit einer Gasflamme zuerst den reinen Natronkalk, dann das Gemenge so lange vorsichtig (auf ungefähr 250—300°), bis keine Volumzunahme des Gases mehr beobachtet werden kann, lässt

erkalten, entfernt das mit Natronkalk gefüllte Rohr sammt der Entwicklungsröhre, ohne dabei den Stopfen zu lüften, und bringt durch Einsenken den Stand der Flüssigkeit im Messrohr und Cylinder auf gleiches Niveau. Bei quantitativen Versuchen wird das abgelesene Volumen unter Berücksichtigung des Barometerstandes, der Temperatur und Tension des Wasserdampfes auf Gewichtsprocente vom angewandten Alkohol umgerechnet.

Je 1 Gramm Alkohol gibt folgende Mengen Wasserstoff in Cubikcentimetern bezogen auf 760 mm Barometerstand und 0° C. und in Procenten:

| | C. C. Wasserstoff | Gewichtsprocente |
|---|---|---|
| Cetylalkohol | 184·5 | 1·653 |
| Cerylalkohol | 112·7 | 1·010 |
| Myricylalkohol | 101·9 | 0·913. |

---

Cetylalkohol $C_{16} H_{34} O$. Diese auch Aethal genannte Verbindung ist eine weisse, krystallinische Masse ohne Geschmack und Geruch, die bei 50° schmilzt und bei 344° siedet. Der Cetylalkohol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Kocht man ihn mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, so gibt er Cetylaldehyd $C_{16} H_{32} O$, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether in glänzenden Blättchen erhalten werden kann.

Der Essigsäure-Cetyläther schmilzt bei 18·5°, der Benzoësäure-Cetyläther bei 30°.

Cerylalkohol $C_{27} H_{56} O$ bildet eine wachsähnliche, bei 79° schmelzende, nicht ganz unzersetzt destillirbare Masse. Er gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Cerotinsäure.

Myricylalkohol (Melissylalkohol) $C_{30} H_{62} O$. Kleine, seidenglänzende Nadeln, die bei 85° schmelzen und sich bei der Destillation zum Theil zersetzen. In kaltem Alkohol ist der Myricylalkohol fast unlöslich, leicht löslich in der Wärme. Mit Natronkalk erhitzt gibt er Melissinsäure $C_{30} H_{60} O_2$.

## 3. Alkohole der aromatischen Reihe.

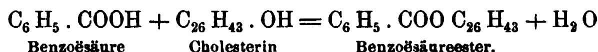
### Cholesterin [$C_{26} H_{44} O$].

Cholesterin krystallisirt aus Chloroform in wasserfreien Nadeln vom spec. Gew. 1·067, welche bei 145—146° schmelzen. Aus wasserhaltigem Alkohol oder Aether scheidet es sich in Blättchen mit

1 Molekül Krystallwasser ab, welches schon beim Stehen über Schwefelsäure, rascher beim Trocknen bei 100° abgegeben wird. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem verdünnten Alkohol. Es löst sich in 9 Theilen kochenden Alkohols vom specifischen Gewichte 0·84 und in 5·55 Theilen vom specifischen Gewichte 0·82. Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroleum nehmen es leicht auf. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach links. Bei vorsichtigem Erhitzen ist es unzersetzt flüchtig, doch destillirt man es besser unter vermindertem Druck.

Lässt man zu einer Lösung von wasserfreiem Cholesterin in Schwefelkohlenstoff mit demselben Lösungsmittel verdünntes Brom tropfen, so entsteht ein Additionsprodukt, Cholesterindibromid $C_{26} H_{44} O . Br_2$.

Erhitzt man es durch 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit Benzoësäureanhydrid auf 200°, so gibt es Benzoësäure-Cholesteryläther nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6 H_5 . COOH} + \underset{\text{Cholesterin}}{C_{26} H_{43} . OH} = \underset{\text{Benzoësäureester.}}{C_6 H_5 . COO\, C_{26} H_{43}} + H_2 O$$

Diese Verbindung ist in kochendem Alkohol nahezu unlöslich und krystallisirt aus Aether in rechtwinkeligen Tafeln, die bei 150 bis 151° schmelzen.

Reactionen des Cholesterin. Schulze[1]) führt folgende Reactionen des Cholesterins an:

1. Dampft man eine Spur Cholesterin mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig zur Trockene ab, so erhält man einen gelben Fleck, welcher beim Uebergiessen mit Ammoniak eine gelbrothe Färbung annimmt.

2. Eine Probe Cholesterin wird auf einem Tiegeldeckel mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Volumen concentrirter Salzsäure und 1 Volumen Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockene verdampft. Die ungelöst gebliebenen Partikelchen nehmen eine violettrothe, dann in's Bläuliche sich ziehende Färbung an.

3. Eine Probe Cholesterin wird mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure zerrieben, dann Chloroform hinzugefügt. Es entsteht eine blutroth gefärbte Lösung, welche auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure violett, blau, dann farblos wird. Eine ähnliche Farben-

[1]) Journal für praktische Chemie 115. 164.

veränderung zeigt die Lösung beim Ausgiessen in eine Schale. Nach Salkowski kann man diese sehr characteristische und empfindliche Reaction auch in der Weise anstellen, dass man das Cholesterin in Chloroform löst, dann Schwefelsäure hinzufügt und durchschüttelt.

### Isocholesterin [$C_{26} H_{44} O$].

Diese dem Cholesterin isomere Verbindung ist demselben in vieler Hinsicht sehr ähnlich. Das Isocholesterin krystallisirt aus Aether in feinen, bei 137—138° schmelzenden Nadeln. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten gallertartig abscheidet. In Aether und Eisessig ist es leicht löslich, seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Benzoësäure-Isocholesteryläther bildet feine Nadeln, welche bei 190—191° schmelzen und sich in kochendem Alkohol sehr schwer lösen.

Bei der Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak verhält es sich wie Cholesterin, gibt aber mit concentrirter Schwefelsäure und Chloroform keine Reaction.

# II.

# Physikalische und chemische Eigenschaften der Fette und Wachsarten.

## I. Eigenschaften der Fette.

### Gehalt der Fette an fremden Substanzen und freien Fettsäuren.

Die natürlichen Fette und Wachsarten lassen sich durch Waschen mit Wasser (die festen in geschmolzenem Zustande), Trocknen und Filtriren von den festen, nicht schmelzbaren Verunreinigungen befreien, welche ihnen entweder von ihrer Darstellung her noch anhaften, wie Gewebstheile pflanzlichen oder thierischen Ursprunges, oder als zufällige oder absichtliche Beimengungen in sie hineingerathen sind.

So gereinigte Fette enthalten dann ausser den Triglyceriden, welche ihre Hauptmasse ausmachen, meist noch geringe Mengen von Farbstoffen, welche die oft recht characteristischen Farbenreactionen einzelner Fette hervorrufen, ferner nach einer Angabe von Yssel de Schepper und Geitel[1]) 1—1·5 Procente Eiweisskörper (in den Fetten thierischen Ursprunges) oder Cellulose (in den Pflanzenfetten). Die letztgenannten Bestandtheile sind in den Fetten gelöst und scheiden sich erst bei der Zersetzung der aus diesen dargestellten Seifen mit Säuren als graue Haut ab.

Nach Allen und Thomson[2]) haben alle Fette einen kleinen Gehalt an nicht verseifbaren, in Petroleumäther löslichen Substanzen, aller Wahrscheinlichkeit nach entweder Kohlenwasserstoffe oder höhere Fettalkohole, die letzteren durch Verseifung geringer Antheile in den Fetten enthaltener Wachsarten gebildet. Bei einigen Fetten besteht die unverseifbare Substanz aus Cholesterin oder Isocholesterin.

---

[1]) Dingler's Journal 245. 295.

[2]) Chem. News 43. 267.

Allen und Thomson haben folgende Fette auf ihren Gehalt an Unverseifbarem untersucht:

| | Unverseifbare Substanz |
|---|---|
| Olivenöl | 0·75 Procente. |
| Rüböl (deutsches) | 1·00 - |
| Cottonöl | 1·64 - |
| Schweinefett | 0·23 - |
| Leberthran | 0·46 und 1·32 - |
| Japanwachs | 1·14 - |

Frische animalische Fette enthalten meistens keine freien Fettsäuren. Nach Fr. Hofmann[1]) geben sie aber schon beim Erwärmen auf 100° ganz geringe Mengen saurer Zersetzungsprodukte. Ihr Fettsäuregehalt wird auch bei längerem Liegen an der Luft nie sehr bedeutend. Dagegen besitzen die Pflanzenfette meist einen Gehalt an freier Fettsäure, der bei längerem Stehen und Ranzigwerden der Fette sehr stark anwachsen kann. Dafür bietet das Palmöl ein sehr auffallendes Beispiel, indem es sich beim Aufbewahren nach und nach fast vollständig in Glycerin und Fettsäuren spaltet.

Allen[2]) gibt den Gehalt einiger Fette an freien Fettsäuren in folgender Weise an:

| | |
|---|---|
| Palmöl | 12—100 Procente. |
| Olivenöl | 4— 23·8 - |
| Meerschweinthran | 9·0 - |
| Rüböl | 2— 5·0 - |

Ganz frei von freien Fettsäuren ist frisches Baumwollensamenöl, weil es bei der Raffinirung mit Kalilauge geschüttelt wird.

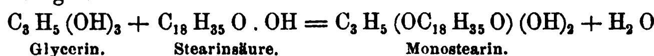
## Darstellung und Eigenschaften der reinen Glyceride.

Die Gesammtmenge der in einem Fett enthaltenen Triglyceride, also der normalen Glycerinfettsäureäther wird als Neutralfett bezeichnet. Die nicht gesättigten Aether des Glycerins, die sogenannten Mono- und Diglyceride scheinen in den Fetten nicht vorzukommen. Dagegen lassen sie sich, ebenso wie die Triglyceride, synthetisch durch Erhitzen der betreffenden Fettsäuren mit Glycerin darstellen.

Erhält man z. B. gleiche Gewichtstheile Stearinsäure und Glycerin 26 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200°, so wird ein

[1]) Rechenberg, Journal f. prakt. Chemie 24. 512.
[2]) Mon. Scient. 1874. 715.

Theil des Röhreninhaltes nach folgender Gleichung in „Monostearin“ umgewandelt.



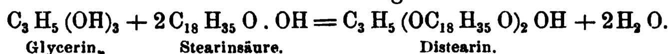
$$C_3H_5(OH)_3 + C_{18}H_{35}O.OH = C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)(OH)_2 + H_2O$$

Glycerin. Stearinsäure. Monostearin.

Um das Monostearin zu isoliren, hebt man die auf dem unveränderten Theile des Glycerins schwimmende Schichte ab, setzt etwas Aether, dann gelöschten Kalk hinzu, um den unverbunden gebliebenen Theil der Stearinsäure abzusättigen, erwärmt $^1/_4$ Stunde auf 100$^0$ und extrahirt schliesslich mit siedendem Aether.

Das Monostearin krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, welche bei 61$^0$ schmelzen.

Distearin erhält man durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Glycerin und Stearinsäure durch 114 Stunden auf 100$^0$ oder durch 7 Stunden auf 275$^0$ nach der Gleichung:



$$C_3H_5(OH)_3 + 2C_{18}H_{35}O.OH = C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_2OH + 2H_2O.$$

Glycerin. Stearinsäure. Distearin.

Es schmilzt bei 58$^0$.

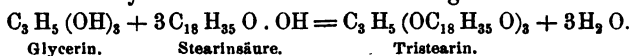
Tristearin wird endlich erhalten, wenn man Distearin mit dem 15—20fachen Gewicht Stearinsäure einige Stunden auf 270$^0$ erhitzt:



$$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_2OH + C_{18}H_{35}O.OH = C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3 + H_2O.$$

Distearin. Stearinsäure. Tristearin.

Oder auf Glycerin und Stearinsäure bezogen:



$$C_3H_5(OH)_3 + 3C_{18}H_{35}O.OH = C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3 + 3H_2O.$$

Glycerin. Stearinsäure. Tristearin.

Viele Fette bestehen ihrer Hauptmasse nach aus einer Mischung der Triglyceride der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (Palmitin, Stearin und Oleïn), es sollen desshalb deren Eigenschaften hier angeführt werden.

### Palmitin (Tripalmitin) [$C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$].

Palmitin besteht aus kleinen, perlmutterglänzenden Krystallen, die in kaltem Alkohol sehr schwer, etwas leichter in kochendem löslich sind und sich beim Erkalten in Flocken ausscheiden. In siedendem Aether ist es in allen Verhältnissen löslich.

Sehr bemerkenswerth ist sein Verhalten beim Erhitzen, indem es bei 50·5$^0$ schmilzt, bei weiterem Erwärmen aber wieder erstarrt, und erst bei 66·50$^0$ C. neuerdings schmilzt.

### Stearin (Tristearin) [$C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$].

Das Stearin ist dem Palmitin sehr ähnlich. Es besteht aus Krystallen, welche sich in kaltem Alkohol noch schwieriger lösen als

die Palmitinkrystalle und sich aus ihren Lösungen in kochendem Alkohol fast vollständig ausscheiden. Dem Schmelzpunkte nach gibt es zwei Modificationen des Tristearins, von welchen die eine bei 71·6°, die andere bei 55° C. schmilzt.

Das aus Aether umkrystallisirte Stearin schmilzt bei 71·6° und erstarrt bei 70° zu einer undeutlich krystallinischen Masse; erhitzt man es jedoch mindestens 4° über seinen Schmelzpunkt, so erstarrt es erst bei ca. 52° C. zu einer wachsähnlichen Masse und schmilzt dann bei 55° C. Erwärmt man diese Modification einige Grade über ihren Schmelzpunkt, so geht sie wieder in die bei 71·6° schmelzende über.

Für geschmolzenes (nicht ganz reines) Stearin wurde bei 65·5° das specifische Gewicht 0·9245 gefunden.

**Olëin (Triolëin)** [$C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$].

Olëin ist eine in der Winterkälte erstarrende Flüssigkeit, von 0·90 specifischem Gewicht bei 15° C. Im Vacuum ist es unzersetzt destillirbar. Olëin löst sich in absolutem Alkohol weit leichter auf, als Palmitin und Stearin, in verdünntem Weingeist ist es unlöslich.

Wie sich die Oelsäure durch die Einwirkung von salpetriger Säure in Elaïdinsäure verwandelt, so geht das Olëin unter denselben Umständen in eine isomere feste Verbindung, das Elaïdin, über.

Elaïdin besteht aus Krystallwarzen, die nach Meyer bei 32°, nach Duffy bei 38° schmelzen, und sich in Alkohol fast gar nicht, in Aether leicht auflösen.

## Eigenschaften der Neutralfette.

Die in der Natur vorkommenden säurefreien oder künstlich von Fettsäuren befreiten Gemische von Triglyceriden (Neutralfette) sind entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder doch unter 100° unzersetzt schmelzbar. In der Kälte werden die festen Fette härter, die meisten flüssigen Fette erstarren. Die flüssigen oder geschmolzenen Fette werden beim Erwärmen dünnflüssiger.

Flüssige Fette ziehen sich leicht in die Poren trockener Körper. Auf Papier erzeugen die Fette einen durchscheinenden Fleck (Fettfleck) der sich weder beim Erwärmen, noch beim Waschen mit Wasser und darauffolgendem Trocknen verliert. (Letzteres Unterschied von Glycerinflecken.)

Der Analytiker kann die Fette als vollkommen unlöslich in

Wasser ansehen, obwohl Spuren derselben in Lösung gehen, wenn man sie im flüssigen Zustande mit grösseren Quantitäten Wasser schüttelt. Lässt man solche Emulsionen wieder klar werden, filtrirt die wässrige Schichte und schüttelt sie mit Aether aus, so bleibt beim Verdunsten des letzteren eine ganz geringe Menge Fett zurück. Andererseits lösen auch die Fette etwas Wasser auf, dasselbe lässt sich leicht durch Erwärmen vertreiben.

Eine eigenthümliche Wirkung der Fette, welche auch zur Erkennung der Anwesenheit der geringsten Fettmengen dienen kann, beschreibt Lightfoot[1]): Zwischen Papier zerdrückter, mit den Fingern nicht berührter Campher rotirt auf Wasser. Die Rotation hört sofort auf, sobald auf die Oberfläche des Wassers eine Spur Fett gebracht wird, z. B., wenn man sie mit einer Nadel berührt, die man über das Kopfhaar gestrichen hat.

Mit Ausnahme des Ricinus- und Olivenkernöles sind alle Fette in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. So lösen z. B. nach Jüngst 100 Theile Alkohol von 0·83 Dichte bei 15° C. 0·534 Theile Rüböl, 0·642 Theil Leinöl und 0·561 Theile Traubenkernöl. Kochender Alkohol löst einen grösseren Theil der Fette, besonders der flüssigen, beim Erkalten scheidet sich fast alles wieder aus.

Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroleum und Petroleumäther lösen die Fette sehr leicht auf. In Aether ist nur das reine Stearin schwer löslich, indem 1 Theil desselben sich erst in 200 Theilen Aether löst. Die Gegenwart anderer Triglyceride vermehrt aber die Löslichkeit des Stearins in Aether beträchtlich. Die Lösungen der Neutralfette reagiren auf alle Indicatoren neutral, vorausgesetzt, dass der zur Lösung benutzte Alkohol oder Aether vollständig säurefrei war, wie dies für genauere Fettanalysen erforderlich ist. Da dies bei dem Alkohol und Aether des Handels häufig nicht der Fall ist, muss man diese Flüssigkeiten vor ihrer Verwendung auf einen Säuregehalt prüfen und eventuell erst durch Behandlung mit Kalk- oder Barythydrat und darauffolgende Destillation reinigen. Oder man bestimmt den Säuregehalt durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge und bringt das Resultat bei den Fetttitrirungen in Rechnung.

Verdunstet man Lösungen fester Fette, so scheiden sich diese häufig in Form von Krystallen aus. Lässt man solche Lösungen

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 2. 409.

auf Papier verdunsten, so hinterbleibt ein Fettfleck, der bei festen Fetten deutlicher wird, wenn man das Papier erwärmt.

Einige Substanzen lösen sich in den Fetten auf, so sind z. B. Schwefel und Phosphor in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur in Oelen löslich. Auch Seifen werden von den Fetten gelöst.

Lösungen von Fett in Aether, Petroleumäther etc. sind gleichfalls im Stande, nicht unbedeutende Mengen Seife aufzunehmen.

Sehr characteristisch für die Fette ist der Geruch, den sie beim Erhitzen entwickeln. Bis 250° können sie meist unverändert erhitzt werden, dann zersetzen sie sich unter Bildung einer Anzahl von flüchtigen Produkten, unter denen sich besonders das aus dem Glycerin stammende, scharf und unangenehm riechende Acroleïn bemerkbar macht (s. S. 20).

In verschlossenen Gefässen lassen sich die Fette mit einigen Ausnahmen lange Zeit aufbewahren; an der Luft verändern sie sich allmählig, jedoch in sehr verschiedenem Grade.

Die stärkste Wirkung übt der Sauerstoff der Luft auf die trocknenden Oele aus, zu denen Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl u. A. gerechnet werden. Sie werden unter Sauerstoffaufnahme allmählig dick und trocknen, in dünnen Schichten auf Glas, Holz etc. aufgestrichen, zu Firniss ein, d. i. eine durchscheinende, gelbliche, geschmeidige, in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz. Diese Umwandlung erfolgt noch weit rascher, wenn das Oel mit gewissen Metallen, insbesondere Blei oder Kupfer in inniger Berührung ist. In chemischer Beziehung sind die trocknenden Oele von den nichttrocknenden dadurch unterschieden, dass sie einen grossen Gehalt an den Glyceriden der Leinölsäure oder anderer Säuren derselben Reihe enthalten.

Die nichttrocknenden Oele nehmen an der Luft einen unangenehmen Geruch und scharfen Geschmack an, werden dickflüssiger und röthen Lackmus, sie werden „ranzig“. Dabei bilden sich geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure etc.), während das Glycerin theilweise verschwindet. Ein Theil der nicht flüchtigen Fettsäuren, besonders der Oelsäure, wird frei, manchmal findet geradezu Spaltung in Fettsäuren und Glycerin statt (z. B. beim Palmöl).

Da die Neutralfette im chemisch reinen Zustande nicht ranzig werden, so schreibt man diese Veränderung der natürlichen Fette

kleinen Verunreinigungen zu, welche nach Art von Fermenten wirken sollen.

Bei festen Fetten geht die Zersetzung meist weniger weit als bei flüssigen, und zwar halten sie sich um so besser, je weniger Oleïn und je mehr Glyceride der festen Fettsäuren sie enthalten.

Ranzige Fette verhalten sich in mancher Beziehung anders als die Neutralfette, von diesen Unterschieden wird bei der Ermittelung des Säuregehaltes der Fette Erwähnung gethan werden.

Vermischt man Oele mit concentrirter Schwefelsäure, so erwärmen sie sich (am stärksten Leinöl), wobei sich meist schwefelige Säure entwickelt. Nimmt man die Mischung sehr langsam und unter Abkühlung vor, so entstehen complicirt zusammengesetzte Schwefelsäureester (s. Türkischrothöl).

Concentrirte Salpetersäure greift Fette unter Entwicklung von rothen Dämpfen heftig an, heisse verdünnte Salpetersäure oxydirt sie allmählig.

Salpetrige Säure wirkt auf die Oele verschieden ein. Die trocknenden Oele bleiben unverändert, die nicht trocknenden werden fest oder butterartig, je nach der Menge des in ihnen enthaltenen Oleïns, welches sich in Elaïdin verwandelt.

Leitet man Chlor in flüssige oder geschmolzene Fette oder vermischt man dieselben mit Brom, so können die Triglyceride aller Fettsäuren unter Entwicklung von Chlor- respective Bromwasserstoffsäure Substitutionsprodukte, ferner die Triglyceride von Säuren der Oelsäure- und Leinölsäurereihe auch Additionsprodukte geben.

Jod wirkt nicht substituirend und wird nur sehr träge addirt, dagegen kann man nach v. Hübl sehr leicht eine gleiche Anzahl von Atomen Jod und Chlor an die Glyceride der ungesättigten Fettsäuren anlagern, wenn man sie mit einer alkoholischen Lösung von Jod und Quecksilberchlorid behandelt. Reine Oelsäure gibt bei dieser Reaction Chlorjodstearinsäure (Oelsäurechlorojodid) $C_{18}H_{34}ClJO_2$, eine farblose Verbindung von schmalzartiger Consistenz, die sich bald unter Jodabscheidung bräunt. Die Produkte, welche bei der Einwirkung von alkoholischer Jod-Quecksilberchloridlösung auf Fette entstehen, sind dickflüssige oder firnissartige Massen, die sich im Allgemeinen ähnlich verhalten, wie das ursprüngliche Fett.

## 2. Eigenschaften der Wachsarten.

Auf die characteristischen Unterschiede zwischen Fetten und Wachsarten ist schon S. 1 hingewiesen worden. In ihren Eigenschaften stehen die Wachsarten in vieler Beziehung den festen Fetten nahe, mit denen sie sich auch in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen. Sie haben ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und erzeugen auch auf Papier, besonders, wenn sie geschmolzen oder gelöst aufgetragen werden, einen bleibenden durchscheinenden Fleck. Dagegen geben sie, wenn sie keinen Gehalt an fettartigen Substanzen (Triglyceriden) besitzen, beim Erhitzen keinen Acroleïngeruch und werden auch bei längerem Liegen nicht ranzig.

Von den zusammengesetzten Aethern der höheren Fettsäuren mit einatomigen Alkoholen, aus welchen die Hauptmasse der Wachsarten besteht, sei beispielsweise das aus dem Walrathe leicht im reinen Zustande erhältliche Cetin beschrieben.

Palmitinsäure-Cetyläther (Cetin) $C_{15}H_{31} . CO OC_{16}H_{33}$ wird durch wiederholtes Umkrystallisiren des Walraths aus Aether in weissen Krystallen erhalten, die bei 53·5° schmelzen und in kaltem Alkohol fast unlöslich sind, sich dagegen in siedendem Alkohol auflösen. Im Vacuum ist das Cetin unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck, noch besser bei 300—400 mm zerfällt es fast glatt nach der folgenden Gleichung in Palmitinsäure und einen, Hexadecylen oder Ceten genannten, Kohlenwasserstoff:



$$C_{32}H_{64}O_2 = C_{16}H_{32}O_2 + C_{16}H_{32}$$

Cetin Palmitinsäure Ceten.

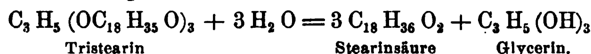
---

## 3. Verhalten der Fette und Wachsarten bei der Verseifung.

„Verseifung“ hiess ursprünglich nur der chemische Process, welcher beim Kochen der Fette mit starken Basen stattfindet, wobei sich Glycerin und fettsaure Alkalien, Seifen, bilden. Gegenwärtig nennt man aber jede Reaction, bei welcher sich die Fette, auch ohne Mitwirkung von Basen, in Glycerin und Fettsäuren zerlegen, eine Verseifung.

Bei der Verseifung zerfallen die Fette unter Wasseraufnahme. Man kann den Process in der That schon durch blosses Erhitzen der Fette mit Wasser in geschlossenen Gefässen auf eine 200° über-

steigende Temperatur bewirken. Dabei zerfällt z. B. das Tristearin nach der Gleichung:



$$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3 + 3H_2O = 3C_{18}H_{36}O_2 + C_3H_5(OH)_3$$

Tristearin — Stearinsäure — Glycerin.

In derselben Weise spalten sich die Fette, wenn man sie mit 4—10 Procenten ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure erhitzt und das Produkt der Einwirkung mit Wasser kocht. Dabei wird aber stets ein grosser Theil des Glycerins zerstört und häufig eine geringe Menge der Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe übergeführt.

In der Analyse der Fette wird nur die Verseifung mit Basen angewendet. Für viele Zwecke, insbesondere aber zur Glycerinbestimmung wäre es sehr vortheilhaft, wenn man dazu solche Basen verwenden könnte, die leicht in unlöslichem Zustande abgeschieden werden können, wie Bleioxyd, Kalk, Baryt. Es hat sich aber gezeigt[1]), dass die Verseifung vieler Fette (Talg, Cacaobutter etc.) mit diesen Basen keine ganz vollständige ist, dass also immer ein Theil des Neutralfettes unangegriffen bleibt. Desshalb muss die Verseifung, wenn sie analytisch brauchbare Werthe liefern soll, immer mit Kali- oder Natronhydrat vorgenommen werden.

Die einzelnen Triglyceride verseifen sich verschieden leicht. Oleïn wird weit schwerer angegriffen als Palmitin und Stearin; so bleibt das Oleïn allein unangegriffen zurück, wenn man das aus einer Mischung der drei genannten Glyceride bestehende Olivenöl mit kalter Natronlauge mengt und während 24 Stunden öfters umschüttelt.

Kohlensaure Alkalien wirken auf die Fette nicht ein, Kali- und Natronlauge verseifen in alkoholischen Lösungen weit rascher als in wässrigen.

Wie sich aus der Rechnung ergibt und auch die nach der Köttstorferischen Methode gefundenen Zahlen beweisen, erreicht die zur Verseifung von 1 Gramm Fett nöthige Menge Kalihydrat im Maximum noch nicht 0·3 g, bei der Ausführung muss man aber einen Ueberschuss anwenden, wenn man eine vollständige Verseifung erzielen will.

Eine erprobte Vorschrift zur Verseifung der Fette ist die folgende:

10 Theile Fett werden mit der 8—10fachen Menge Weingeist

[1]) Vergl. von der Becke, Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 291.

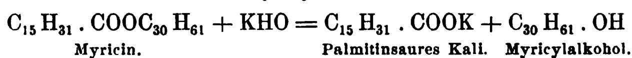
übergossen, mit 4—6 Theilen festen Kalihydrats versetzt und in einem nicht zu kleinen Gefässe, z. B. einem Becherglase oder einer Schale von 150—200 ccm Inhalt auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt. Der Weingeist braucht nicht stark zu sein, man verwendet meist 70—85 procentigen. Bei schwer verseifbaren Fetten nimmt die Reaction längere Zeit in Anspruch. Man thut dann gut, um die zu rasche Verflüchtigung des Alkohols hintanzuhalten, nicht in einem offenen Gefässe, sondern in einem; mit einem kleinen Trichter bedeckten Kolben zu arbeiten.

Die angegebenen Verhältnisse lassen sich in sehr weiten Grenzen variiren. So verwenden Yssel de Schepper und Geitel zur Verseifung von 50 Gramm Fett 40 ccm Kalilauge von 1·4 spec. Gew. und nur 40 ccm Alkohol, Dalican trägt in 50 Gramm auf 200° erhitzten Talg, eine Mischung von 40 ccm Natronlauge von 36° Bé. und 33 ccm 95procentigem Alkohol unter Umrühren ein, u. s. w.

Hat man alkoholische Normalkalilauge vorräthig, so kann man dieselbe ebenfalls sehr gut zur Verseifung verwenden und zwar in dem Verhältnisse von 5—10 ccm Lauge auf 1 g Fett.

Becker[1]) nimmt bei schwer verseifbaren Fetten die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unter Druck vor, indem er die Probe mit der zwölffachen Menge alkoholischer $^1/_2$- oder $^1/_1$ Normalkalilauge auf dem Wasserbade in einem Kolben erhitzt, in dessen Mündung mittelst Kork eine zweikugelige, mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsröhre eingesetzt ist, so dass ein Quecksilberdruck von ca. 5 cm entsteht. Sodann wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Wird ein Wachs dem Verseifungsprocesse unterworfen, so werden die in ihm enthaltenen Aether in Fettsäuren und einatomige Alkohole gespalten. Das im Bienenwachs enthaltene Myricin zerfällt z. B. in Palmitinsäure und Myricylalkohol:



$$C_{15}H_{31}.COOC_{30}H_{61} + KHO = C_{15}H_{31}.COOK + C_{30}H_{61}.OH$$

Myricin. Palmitinsaures Kali. Myricylalkohol.

Verdünnt man die alkoholische Lösung nach Beendigung des Processes, so scheiden sich die höheren Fettalkohole aus, indem sie oben aufschwimmen oder in der Flüssigkeit als Trübung suspendirt bleiben. Man kann sie dann von der in Lösung befindlichen Seife durch Ausschütteln mit Aether trennen, oder indem man das Ganze

---

[1]) Correspondenzbl. des Vereines analyt. Chemiker 2. 57.

zur Trockene bringt und mit Petroleumäther extrahirt. Der Sprachgebrauch des Praktikers bezeichnet diese in Wasser und Alkalien unlöslichen Produkte der Verseifung der Wachsarten als „unverseifbar". Allen und Thomson haben folgende Quantitäten unverseifbarer Substanz in Wachsarten gefunden:

| | | |
|---|---|---|
| Spermacetiöl | 39·14—51·31 | Procente. |
| Spermacet | 40·64 | - |
| Bienenwachs | 52·38 | - |
| Carnaubawachs | 54·87 | - |

# III.

## Bestimmung der nicht fettähnlichen Beimengungen und Vorbereitung der Fettsubstanz zur Analyse.

---

Die Untersuchung der Fette beginnt mit der Bestimmung des Wassers und jener nicht fettähnlichen Beimengungen, welche ihnen entweder von der Bereitung her anhaften oder absichtlich zugesetzt sind, und mit der Darstellung einer hinreichenden Menge reiner, von diesen leicht entfernbaren Stoffen befreiter Fettsubstanz. Freilich bleibt dann noch eine Anzahl fettähnlicher Substanzen, wie Harz, Paraffin, Mineralöle, Theeröle und Harzöle mit dem Fette innig verbunden, welche erst bei der Untersuchung der eigentlichen Fettmasse aufgefunden und ihrer Quantität nach bestimmt werden können.

Wassergehalt. Man bringt ca. 5 g des Fettes in ein mit einem hineingestellten Glasstab gewogenes kleines Becherglas oder in eine Glasschale und trocknet unter öfterem Umrühren bei ca. 100° bis zur Gewichtsconstanz.

Manchmal sind feste Fette, z. B. Talg, mit etwas Pottasche versetzt, indem sie dadurch die Fähigkeit erhalten, grössere Quantitäten Wasser aufzunehmen. In diesem Falle lässt sich das Fett durch Trocknen auf 100° nicht wasserfrei erhalten, man bestimmt dann am besten den Gehalt an Fettsubstanz, Verunreinigungen und Pottasche und findet den Wassergehalt aus der Differenz.

Nichtfette. (Feste Substanzen: Hautfragmente, Pflanzentheile, Schmutz etc.) 10—20 g Fett werden in einem Kölbchen mit Chloroform oder Benzol extrahirt und sodann durch ein vorher getrocknetes tarirtes Filter gegossen, welches man mit demselben Lösungsmittel so lange nachwäscht, bis ein Tropfen des Filtrates auf Papier verdunstet keinen Fettfleck hinterlässt. Dann trocknet man bei 100° und wägt. Erhält man beim Einäschern des Rückstandes eine

grössere Aschenmenge, so war die Probe mit einer anorganischen Substanz (Kreide, Thon etc.) versetzt, deren Natur nach den gewöhnlichen Methoden der qualitativen Analyse ermittelt wird.

Bleibt bei der Extraction ein reichlicher organischer Rückstand, so wird derselbe durch Befeuchten mit Jodlösung geprüft. Tritt Blaufärbung ein, so sind stärkehaltige Substanzen (Stärkemehl, Mehl oder Kartoffelbrei) vorhanden, deren Gegenwart sich auch bei der mikroskopischen Untersuchung des Fettes verräth. Nach Chateau kann man den Nachweis auch so führen, dass man 1 Theil des verdächtigen Fettes in einem Probir- oder Becherglase mit 2 Theilen säurehaltigen Wassers einige Minuten kocht, und in Wasser von 40° C. einstellt, so dass das Fett nicht zu rasch erkaltet und die Verunreinigungen zu Boden sinken können. Setzt man sodann etwas Jodtinctur hinzu, so tritt sofort Blaufärbung ein.

Die stärkehaltigen Substanzen lassen sich durch Extraction mit Chloroform etc. nicht leicht vollständig von Fett befreien, so dass das Gewicht des getrockneten Rückstandes nach Abzug der Asche nicht genau dem Stärkegehalte entspricht. König empfiehlt (speciell für die Butteruntersuchung) zur quantitativen Bestimmung des Stärkegehaltes, den mit Aether gewaschenen Rückstand zunächst mit kaltem Wasser zu behandeln, um leicht lösliche Stoffe (bei der Butter Milchzucker) zu entfernen, sodann zuerst mit Wasser bis zur Verkleisterung und darauf einige Zeit mit verdünnter Salzsäure zu kochen. Dadurch wird die Stärke in Zucker übergeführt, dessen Quantität in gewöhnlicher Weise mit Kupferlösung bestimmt wird.

Wasserlösliche Bestandtheile bleiben häufig schon bei der Extraction mit Chloroform zurück und können durch Analyse des Rückstandes bestimmt werden (z. B. Kochsalz). Oder man entzieht sie dem Fett, indem man eine grössere Menge desselben (50 bis 100 g) mit warmem Wasser schüttelt, wobei die festen Fette schmelzen. Man lässt dann in der Wärme ruhig stehen, bis sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben. Tritt dies auch nach längerer Zeit nicht ein, sondern bleibt das Fett wenigstens zum Theile emulsionsartig vertheilt, so sammelt man es durch Schütteln mit Aether. Die wässrige Schicht wird sodann mittelst des Scheidetrichters getrennt und untersucht.

Enthielt ein Oel von der Raffination herrührende Reste von Schwefelsäure, so findet sich diese in dem wässrigen Auszuge und kann durch Titration mit Natronlauge unter Zusatz von Methyl-

orange als Indicator titrirt werden. Zur Auffindung anderer gelöster Substanzen dampft man die Lösung ein und untersucht den Rückstand.

Dem Fett beigemischte ätherische Oele treibt man durch Destillation mit Wasserdampf ab und bestimmt die Quantität dieses Zusatzes aus dem Gewichtsverluste. Das Destillat kann mit Aether ausgeschüttelt, der letztere abgedunstet und der Rückstand qualitativ untersucht werden.

Fettgehalt. Sind einem Fette grössere Mengen fremder Substanzen beigemengt, so wird auch eine directe Bestimmung des Fettgehaltes vorgenommen, die sich mit der Ermittlung des Gehaltes an festen Beimengungen (Nichtfetten) vereinigen lässt, indem man das dabei erhaltene Filtrat in einem gewogenen Gefässe abdunstet und den Rückstand trocknet und wägt.

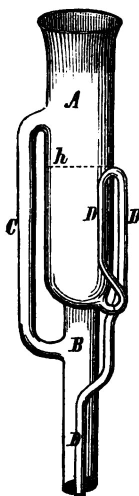


Fig. 2.



Fig. 3.

Diese Bestimmung lässt sich jedoch besonders bei Gegenwart schleimiger oder stärkemehlhaltiger Substanzen weit bequemer und genauer durchführen, wenn man ca. 5 g des Fettes mit der 4—6 fachen Menge reinen, fein gemahlenen Gypses mischt, bei 100° trocknet und sodann in einen Extractionsapparat bringt, wie deren zahlreiche für die Zwecke der Fettanalyse construirt worden sind. Neben anderen haben sich der von Soxleth[1]) (Fig. 2) und die daneben abgebildete, leichter herzustellende Modification desselben (Fig. 3) vortrefflich bewährt.

Die zu extrahirende Substanz kommt in eine Hülse aus Filtrirpapier, welche man durch einfaches Herumbiegen des Papiers um ein cylindrisches Holzstück herstellt. Damit die Heberöffnung am Boden durch die Hülse nicht verschlossen werde, kann man dieselbe auf einen ringförmig gebogenen Blechstreifen stellen. Die Hülse soll

[1]) Dingler's polyt. Journal 232. 461. Die Construction dieses Apparates rührt eigentlich von Szombathy her.

nicht ganz angefüllt werden; um zu verhüten, dass kleine Theilchen der Substanz weggeschlämmt werden, legt man noch etwas Baumwolle auf. Das Rohr B wird mittelst eines Korkes in ein Kölbchen von ca. 100 ccm Inhalt eingesetzt, welches man vorher mit 25 ccm des Extractionsmittels (Chloroform, Aether, etc.) beschickt hat, dann bringt man in den Extractionscylinder so viel von derselben Flüssigkeit, bis sie durch den Heber abfliesst, verbindet A mit einem Liebig'schen Kühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade. Die Dämpfe der im Kölbchen befindlichen Flüssigkeit gelangen durch B und C nach A und auch zum Theil noch in den Kühler, wo sie condensirt werden. Die Flüssigkeit sammelt sich in A an, durchdringt die Substanz und erreicht endlich den Stand h, worauf sie durch D abgehebert und A völlig entleert wird, welcher Vorgang sich je nach der Stärke des Erwärmens in der Stunde etwa 20—30mal wiederholt. Filter, auf welchen sich zu extrahirende Niederschläge befinden, werden einfach zusammengebogen und in den Apparat gebracht.

Derselben Apparate kann man sich bedienen, wenn es sich um die Bestimmung des Fettgehaltes von Oelsamen oder anderer Produkte handelt. Dieselben werden im zerkleinerten Zustande extrahirt.

## Vorbereitung der Fette zur Analyse.

Den wichtigsten Theil der Analyse der Fette bildet die Untersuchung der von Wasser und Nichtfetten befreiten Fettsubstanz. In den meisten Fällen bestehen die Beimengungen nur aus Wasser und festen Substanzen, so dass ein Trocknen und Filtriren zur Isolirung der Fettsubstanz hinreicht. Nur selten wird man ein Waschen mit warmem Wasser oder eine Destillation mit Wasserdampf zur Entfernung leicht flüchtiger Oele vorausgehen lassen müssen.

Das Trocknen und Filtriren wird am besten in einem geräumigen Lufttrockenkasten vorgenommen (z. B. von 25 cm Höhe, 25 cm Breite und 15 cm Tiefe), welcher mit einem Thermoregulator, z. B. dem ganz vorzüglichen von Reichert[1]) versehen ist.

Der verbesserte Reichert'sche Thermoregulator (Fig. 4) hat folgende Einrichtung:

In ein unten zu dem Quecksilbergefässe C und oben zu einem cylindrischen Ansatze erweitertes Thermometerrohr ist das Gaszu-

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 11. 34.

flussrohr A luftdicht eingeschliffen. Dasselbe reicht bis an die Stelle, bei der die Erweiterung der Thermometerröhre beginnt und hat bei a eine feine Oeffnung. Das Gas strömt durch das an die cylindrische Erweiterung angeschmolzene Rohr B zum Brenner ab.

An die Thermometerröhre ist ausserdem noch ein weiteres, durch die leicht bewegliche eiserne Schraube S verschlossenes Rohr angesetzt.

Der Apparat wird sammt einem Thermometer mit Hülfe eines doppeltdurchbohrten Korkes in eine im Deckel des Luftbades angebrachte Oeffnung eingesetzt.

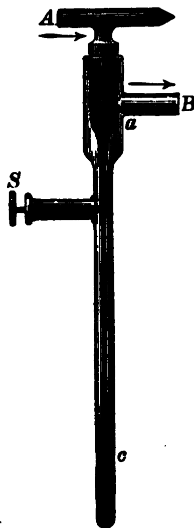


Fig. 4.
1/4 natürl. Grösse.

Zur Einstellung auf eine bestimmte Temperatur wird das Rohr A so gedreht, dass es durch die Oeffnung a mit B communiciren kann, und die Schraube S genügend weit aus dem Glasrohr herausgedreht, wodurch das Quecksilber im Thermometerrohre sinkt. Man beginnt zu heizen und dreht im Augenblicke, in welchem die gewünschte Temperatur erreicht ist, die Schraube S so lange in das Rohr hinein, bis das Quecksilber das untere Ende des Rohres A eben erreicht hat, was man an dem Kleinerwerden der Flamme bemerkt. Die Flamme wird jetzt so lange nur durch die kleine Oeffnung a gespeist, bis die Temperatur im Kasten etwas gesunken ist und das Quecksilber das Ende des Rohres A wieder frei gemacht hat. Dann vergrössert sich die Flamme, wodurch die Temperatur um ein Geringes steigt, das Quecksilber dehnt sich wieder etwas aus, verschliesst die Mündung von A neuerdings, und auf diese Weise wird der Stand des Quecksilbers und damit die Temperatur mit fast unmerklichen Schwankungen immer auf derselben Höhe gehalten. Sollte das Erhaltungsflämmchen für die beabsichtigte Temperatur zu gross sein, so kann es durch Drehen des Rohres A und einen dadurch bewirkten theilweisen Verschluss von a beliebig verkleinert werden.

Die Temperatur für das Filtriren und Trocknen wird nicht zu hoch, etwa bei 80—100°, jedenfalls aber höher als der Schmelzpunkt des Fettes gewählt. Feste Fette, die viel Wasser enthalten, wie z. B. Butter lässt man so lange im geschmolzenen Zustande stehen, bis sich das Wasser abgesetzt hat und giesst dann das

klare Fett in ein zweites Gefäss um, aus welchem es filtrirt wird. Bevor man die Fette auf das Filter aufgiesst, lässt man dasselbe im Kasten vollkommen trocken werden.

Sind einem Fette grössere Mengen fester Substanzen beigemischt, so dass es nicht direct filtrirbar ist, so entzieht man es dem Gemenge durch Extraction mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol oder Petroleumäther.

Dazu bedient man sich der S. 40 zur quantitativen Fettbestimmung empfohlenen Extractionsapparate, oder für grössere Substanzmengen des Apparates Fig. 5, dessen Construction aus der Zeichnung leicht verständlich ist. a ist ein mit einer Schnur oder einem Bande als schlechten Wärmeleitern umwundenes Bleirohr, bei b wird ein Rückflusskühler angesetzt.



Fig. 5.

### Gewinnung der in einem Fette enthaltenen unlöslichen Fettsäuren für die Analyse.

Die aus den Fetten abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren sind sehr häufig Gegenstand der Untersuchung. Man gewinnt sie z. B. in folgender Weise:

Eine hinreichende Fettmenge wird nach einer der S. 35 angeführten Vorschriften mit alkoholischer Kalilauge verseift, z. B. 50 g des Fettes mit 40 ccm Kalilauge von 1·4 specifischem Gewicht und 40 ccm Alkohol, und die Seife nach entsprechender Verdünnung mit einer Säure zersetzt. Für die angegebene Fettmenge setzt man 1 Liter Wasser hinzu, kocht zur Vertreibung des Alkohols $^3/_4$ Stunden und zersetzt die

erhaltene Seife mit verdünnter Schwefelsäure. Man kocht so lange, bis die Fettsäuren vollkommen klar aufschwimmen und keine weissen Partikelchen mehr zeigen. Dann lässt man erkalten. Erstarren die Fettsäuren, so durchsticht man den Kuchen mit dem Glasstabe, lässt die saure Flüssigkeit abfliessen, schmilzt die Fettsäuren noch zweimal mit Wasser um und trocknet sie endlich (de Schepper und Geitel). Bleiben die Fettsäuren flüssig, so bewirkt man die Trennung der wässrigen und öligen Schichte mittelst eines Hebers oder Scheidetrichters.

IV.

# Methoden zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Fette.

Die folgenden physikalischen Eigenschaften der Fette können sehr häufig zu ihrer Unterscheidung, zur Beurtheilung ihrer Reinheit und Verwendbarkeit dienen.

1. Die Consistenz,
2. die Farbe,
3. das specifische Gewicht,
4. der Schmelz- und Erstarrungspunkt,
5. das optische Brechungsvermögen,
6. das electrische Leitungsvermögen.

## I. Bestimmung des Grades der Consistenz.

Eine genauere Vergleichung der Härte fester Fettmassen wird nur selten vorgenommen. Legler erkennt die Reinheit des Olivenöles an dem Grade der Härte der daraus dargestellten Elaïdinmasse, Serra Carpi aus der Härte des auf $-20^0$ abgekühlten Oeles (s. Olivenöl).

Weit wichtiger ist die Bestimmung des Grades der Leicht- oder Schwerflüssigkeit (Viscosität) der Oele, welche in der Weise ermittelt wird, dass man gleiche Volumina der zu vergleichenden Flüssigkeiten unter genau denselben Bedingungen durch eine enge Oeffnung ausfliessen lässt und die dazu nothwendige Zeit bestimmt. Zu einem rohen Vergleiche zweier Oele genügt es, dieselben aus einem weiten, unten zu einem Auslaufrohr von etwa 2 mm innerer Lichte ausgezogenen Glasrohr von einer oberen bis zu einer unteren Marke ausfliessen zu lassen. In ähnlicher Weise (mit einem Gefässe von 10 cm Höhe, 2 cm Weite und einer Ausflussröhre von 1·6 mm Durchmesser)

hat Schübler[1]) die Consistenz einer Anzahl von Oelen mit Wasser verglichen.

Die Zahl, welche man erhält, wenn man die Auslaufzeit des Oeles (z. B. 1830″) durch die des Wassers (z. B. 9″) dividirt, heisst die specifische Viscosität oder der Viscositätsgrad des Oeles. (Lamansky, Engler.)

Die folgende Uebersicht bildet einen Auszug der Schübler'schen Tabelle:

| Namen der Oele | Zum Ausfliessen nöthige Zeit in Secunden bei | | Viscositätsgrad bei | |
|---|---|---|---|---|
| | +15° R. | +7·5° R. | +15° R. | +7·5° R. |
| Ricinusöl | 1830 | 3390 | 203 | 377 |
| Olivenöl | 195 | 284 | 21·6 | 31·5 |
| Kohlrapsöl (Colzaöl) | 162 | 222 | 18·0 | 22·4 |
| Winterrübsenöl | 159 | 204 | 17·6 | 22·6 |
| Buchenkernöl | 158 | 237 | 17·5 | 26·3 |
| Senföl (vom weissen Senf) | 157 | 216 | 17·4 | 24·0 |
| Mandelöl | 150 | 209 | 16·6 | 23·3 |
| Sommerrapsöl | 148 | 205 | 16·4 | 22·7 |
| Kohlrübenöl | 142 | 200 | 15·8 | 22·2 |
| Senföl (vom schwarzen Senf) | 141 | 175 | 15·6 | 19·4 |
| Sommerrübsenöl | 136 | 198 | 15·1 | 22·0 |
| Mohnöl | 123 | 165 | 13·6 | 18·3 |
| Leindotteröl | 119 | 160 | 13·2 | 17·7 |
| Sonnenblumenöl | 114 | 148 | 12·6 | 16·4 |
| Pflaumenkernöl | 93 | 132 | 10·3 | 14·7 |
| Wallnussöl | 88 | 106 | 9·7 | 11·8 |
| Leinöl | 88 | 104 | 9·7 | 11·5 |
| Hanföl | 87 | 107 | 9·6 | 11·9 |
| Destillirtes Wasser | 9 | 9 | 1·0 | 1·0 |

Zur genaueren Vergleichung des Viscositätsgrades zweier Flüssigkeiten sind mehrere Apparate construirt worden[2]), welche ihren

[1]) Muspratt's Chemie. 3. Aufl. II. Bd. 1474.

[2]) Z. B. Dollfuss, Dingler's Journal 153. 231. — Vogel ibid. 168. 267. — Fischer ibid. 236. 487. — Lamansky ibid. 248. 29. — Lepenau, Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 465.

ck mehr oder minder vollkommen erfüllen. Einer der besten ler von C. Engler[1]) construirte, welchen C. Desaga, Werkstätte chemische Apparate in Heidelberg, ausführt.

Die bei Anwendung von Apparaten verschiedener Construction · auch von Apparaten derselben Construction aber von verschie-en Dimensionen der einzelnen Theile gefundenen Viscositätsgrade

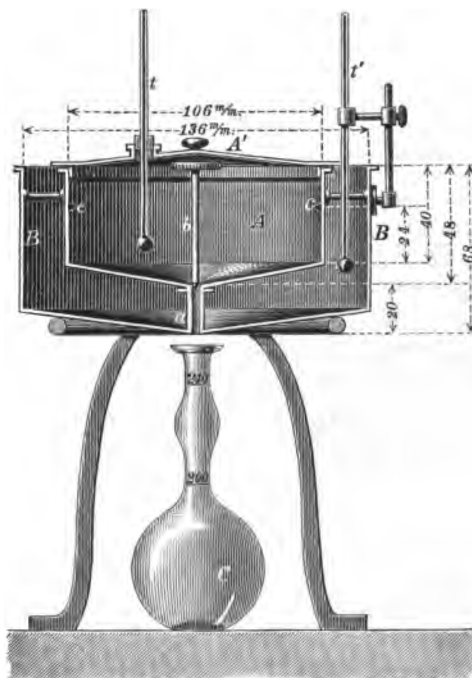



Fig. 6.

riren sehr voneinander, auch hat die Temperatur, bei welcher essen wird, einen sehr grossen Einfluss. Engler macht daher ue Vorschriften für die sämmtlichen Dimensionen seines Appa-s und die Versuchsbedingungen.

Engler gibt folgende Beschreibung seines Apparates:

Das Gefäss zur Aufnahme des zu prüfenden Oeles besteht in · flachen, mittelst Deckel A' zu verschliessenden Kapsel A aus ingblech, deren Formen und Dimensionen auf beigefügter Skizze

[1]) Chemiker Ztg. 9. 189.

(Fig. 6) angegeben sind. An den konisch verlaufenden Boden schliesst sich das 20 mm lange, in einer Weite von möglichst genau 3 mm durchbohrte Ausflussröhrchen a, welches für genaue Normalbestimmungen aus Platin, für gewöhnliche Zwecke jedoch aus Messing angefertigt ist. Dasselbe kann vermittelst des unten schwach konisch zugespitzten Ventilstiftes b verschlossen und geöffnet werden. Vier Niveaumarken c c sind in gleicher Höhe über dem Boden des Behälters angebracht und dienen gleichzeitig zum Abmessen der Oelprobe und zur Beurtheilung richtiger horizontaler Aufstellung der Kapsel. Bis zu den Niveaumarken muss der Apparat 240 ccm fassen, was bei schwach ausgebauchter Form des Bodens unter Festhaltung der gegebenen Dimensionen der Fall ist. Das Thermometer t dient zum Ablesen der Temperatur des Versuchsöles. Die Kapsel A ist von einem oben offenen Mantel B B aus Messingblech umgeben, welcher zur Aufnahme eines Mineralöles behufs Erhitzung des Inhaltes von A bis auf Temperaturen von 100—150° dient. Damit die Oele sich während des Auslaufs nicht zu sehr abkühlen, muss dieser Mantel das ganze Auslaufrohr a umhüllen; t' ist das Thermometer für die im Mantel befindliche Flüssigkeit. Ein Dreifuss dient als Träger des Ganzen. Endlich ist unmittelbar unter dem Auslaufröhrchen ein Messkolben C aufgestellt; derselbe zeigt an seinem Halse zwei Marken, die eine bei 200 ccm, die andere bei 240 ccm, und damit der Hals und somit der Auslaufstrahl nicht zu lange werde, was die Genauigkeit des Versuches beeinträchtigen würde, ist eine Ausbauchung angeblasen. Die Versuche werden, wenn es sich nicht speciell um den Vergleich der Oele bei höheren Temperaturen handelt, immer bei genau 20° C. ausgeführt.

Aichung des Apparates. Man bestimmt die Zeit in Secunden, welche 200 ccm Wasser von 20° gebrauchen, um aus der bis zu den Niveauspitzen gefüllten Kapsel auszufliessen. Zu diesem Behufe wird die Kapsel nacheinander mit etwas Aether, dann mit Weingeist, zuletzt mit Wasser ausgespült, dabei die Ausflussröhre mittelst einer Federfahne und eines kleinen Papierpfropfens gereinigt und der Ventilstift eingesetzt. Man misst alsdann in dem Messkolben genau 240 ccm Wasser ab, giesst es in die Kapsel, welche dadurch genau bis zu den Niveaumarken angefüllt sein muss und bringt die Temperatur des Wassers auf 20°. Dies geschieht dadurch, dass man das in dem äusseren Behälter BB befindliche Wasser oder schwere Mineralöl so lange auf der gleichen Temperatur

erhält, bis das innere Thermometer genau 20° zeigt und das äussere nur unmerklich davon differirt. Den Messkolben lässt man mittlerweile mindestens eine Minute lang austropfen, stellt ihn dann unter die Ausflussöffnung, zieht den Ventilstift aus und beobachtet auf einer Secundenuhr, besser mittelst einer Chronoskopes, die Zeit in Secunden, welche verläuft, bis sich der Messkolben zur Marke 200 ccm angefüllt hat. Vor Ablaufenlassen der Flüssigkeit hat man darauf zu achten, dass letztere sich völlig in Ruhe befinde, insbesondere darf sie von vorhergehendem Rühren nicht mehr in rotirender Bewegung sein. Ist der Apparat richtig gebaut, so beträgt die Auslaufzeit zwischen 50 und 55 Secunden. Die genaue Zahl ist jedoch als Mittel von mindestens drei Bestimmungen, die nicht mehr als 0·5 Secunden von einander abweichen, zu ermitteln und diese ist dann = 1 zu setzen. Ganz genaue Bestimmungen müssen in einem Raume, dessen Temperatur nahezu 20° ist, ausgeführt werden.

Prüfung der Oele. Dabei ist auf's Sorgfältigste darauf zu achten, dass alle Feuchtigkeit aus der inneren Kapsel entfernt ist, was durch Austrocknen und aufeinanderfolgendes Ausspülen mit Alkohol, Aether und Petroleum geschieht. Man spült dann den Apparat noch mit dem zu prüfenden Oele aus, füllt ihn bis zu den Niveaumarken damit an (nur dünne Oele lassen sich wie Wasser vermittelst des Messkolbens einmessen) und bringt die Temperatur durch Erhitzen des Mineralölbades auf die gewünschte Höhe, auf welcher man vor dem Auslaufenlassen mindestens drei Minuten lang erhält. Die Bestimmung der Auslaufszeit geschieht dann genau wie bei der Aichung des Apparates.

Der Viscositätsgrad wird vornehmlich ermittelt, um ein Urtheil über die Verwendbarkeit eines Oeles als Schmieröl zu gewinnen. Engler hat als untere Grenze für die Brauchbarkeit eines Oeles zu diesem Zwecke den Viscositätsgrad 2·6 bei 20° C. und Wasser = 1 angegeben. Zur Vergleichung des Schmierwerthes verschiedener Oele muss man ferner auch noch den Viscositätsgrad bei höheren Temperaturen bestimmen, indem die Viscosität der einzelnen Oele beim Erwärmen in sehr verschiedener Weise abnimmt.

## 2. Spectroskopische Untersuchung.

Das unbewaffnete Auge findet keine characteristischen Unterschiede in der meist weisslichen oder gelblichen Farbe der Fette und Oele. Analysirt man diese Färbungen mit Hülfe des Spectro-

skopes etwas genauer, so erhält man oft recht characteristische Spectren, die freilich nicht der Fettsubstanz, sondern den sie begleitenden, aus den Pflanzen stammenden, geringen Mengen von Farbstoffen zuzuschreiben sind und zuweilen zur Unterscheidung einzelner Oele dienen können.

## 3. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Flüssige Fette. Das specifische Gewicht der Oele wird genau so wie dasjenige anderer Flüssigkeiten mit dem Piknometer, Aräometer oder der hydrostatischen Wage bestimmt.

Die bei der Oeluntersuchung benutzten Scalenaräometer geben meist direct das specifische Gewicht an oder sie haben eine Thei-

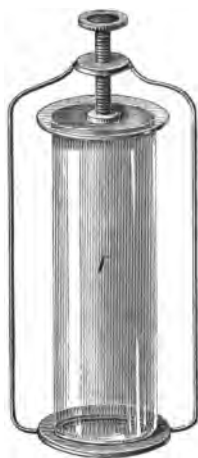


Fig. 7 A.

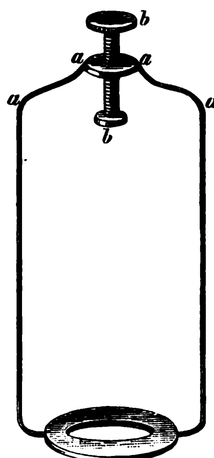



Fig. 7 B.

lung nach Graden, welche mit Hülfe der nebenstehenden Tabelle, in welcher n die abgelesenen Grade, S das specifische Gewicht bezeichnet, leicht auf specifische Gewichte umgerechnet werden können.

Werden die Ablesungen nicht bei der Normaltemperatur vorgenommen, so muss eine Correctur vorgenommen werden, was mit Hülfe des im Inneren des Aräometers angebrachten Thermometers und der den Instrumenten beigegebenen Tabellen leicht durchzuführen ist.

Feste Fette. Die Bestimmung der Dichte der bei gewöhnlicher Temperatur festen oder schmalzartigen Fette mittelst des Piknometers bietet bei Befolgung der auf dem Principe der Ver-

| Aräometer von | Temperatur | Flüssigkeit schwerer als Wasser | Flüssigkeit leichter als Wasser |
|---|---|---|---|
| Balling | 17·5° C. | $s = \frac{200}{200 - n}$ | $s = \frac{200}{200 + n}$ |
| Baumé[1]) | 12·5° C. | $s = \frac{144}{144 - n}$ | $s = \frac{144}{134 + n}$ |
| Baumé | 15° C. | $s = \frac{144{\cdot}3}{144{\cdot}3 - n}$ | $s = \frac{144{\cdot}3}{134{\cdot}3 + n}$ |
| Baumé | 17·5° C. | $s = \frac{146{\cdot}78}{146{\cdot}78 - n}$ | $s = \frac{146{\cdot}78}{136{\cdot}78 + n}$ |
| Beck | 12·5° C. | $s = \frac{170}{170 - n}$ | $s = \frac{170}{170 + n}$ |
| Brix | 12·5° R. 15·625° C. | $s = \frac{400}{400 - n}$ | $s = \frac{400}{400 + n}$ |
| Cartier | 12·5° C. | | $s = \frac{136{\cdot}8}{126{\cdot}1 + n}$ |
| Fischer | 12·5° R. 15·625° C. | $s = \frac{400}{400 - n}$ | $s = \frac{400}{400 + n}$ |
| Gay-Lussac | 4° C. | $s = \frac{100}{n}$ | $s = \frac{100}{n}$ |
| E. G. Greiner | 12·5° R. 15·625° C. | $s = \frac{400}{400 - n}$ | $s = \frac{400}{400 + n}$ |
| Stoppani | 12·5° R. 15·625° C. | $s = \frac{166}{166 - n}$ | $s = \frac{166}{166 + n}$ |

drängung eines gleichen Volumens Wasser basirenden Methode Schwierigkeiten dar, weil die Fette auf Wasser schwimmen.

Gintl[2]) verwendet zu diesem Zwecke das in Fig. 7 abgebildete Piknometer. Dasselbe besteht aus einem kleinen cylindrischen, möglichst leichten Glasgefässe mit ebenem Boden, dessen Mündung mit einer gut aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen werden kann. Das Gefäss kann in einen vergoldeten Rahmen aus Messing eingestellt und die Glasplatte durch die oben angebrachte Schraube fest an seine Mündung aufgedrückt werden. Man wägt das Gefäss leer, dann mit Wasser gefüllt, entleert und trocknet es und giesst nun so viel von dem geschmolzenen und filtrirten Fett ein, dass eine Kuppe über den Rand hervorsteht, lässt auf die im Beobachtungsraume herrschende

[1]) Man achte darauf, welche Normaltemperatur auf dem Aräometer angegeben ist, und wähle danach eine der drei gegebenen Formeln aus.

[2]) Dingler's polyt. Journal 194. 42.

Temperatur (derselben, bei welcher der Apparat mit Wasser gefüllt gewogen wurde) erkalten, schiebt die Glasplatte auf, drückt die Schraube fest, entfernt die überschüssige Substanz durch Wischen mit einem in Petroleumäther getauchten Leinwandlappen und wägt.

Wynter Blyth[1]) wägt das filtrirte Fett in einem mit Blei oder Quecksilber beschwerten Gläschen erst in der Luft, dann in Wasser von 15°, ermittelt dann den Gewichtsverlust, welchen das Gläschen für sich allein in Wasser erleidet, und berechnet aus diesen Daten das specifische Gewicht.

R. Wagner[2]), Hager[3]) und Andere wenden die zuerst von Fresenius und Schulze vorgeschlagene Methode der specifischen Gewichtsbestimmung an.

Hager schmilzt die Fette, Wachsarten etc. bei einer unter 100° liegenden Temperatur, erwärmt die Ausgussstelle des Gefässes und lässt die flüssige Masse aus einer Höhe von 2—3 cm auf eine 1·5 — 2 cm hohe Schichte kalten, 60 — 90 procentigen Weingeists tropfen, der sich in einer gläsernen Schale mit vollkommen ebenen Boden befindet, wobei er jeden Tropfen an eine andere Stelle setzt. Talg, Butter, Schweinefett etc. erstarren dabei zu vollkommen runden Kugeln. Hager bringt dieselben mittelst eines Löffels noch weingeistfeucht in die Flüssigkeit, die zur Dichtenbestimmung dient und die, je nachdem die Substanz ein geringeres oder was selten vorkommt ein grösseres specifisches Gewicht als Wasser besitzt, aus einer Mischung von Wasser und Weingeist oder Wasser und Glycerin besteht. Als Gefäss dient ein 6—7 cm hohes, 4 cm weites Pulverglas. Nun wird so lange Weingeist oder mit Wasser stark verdünnter Weingeist (aber nicht Wasser allein, weil sonst Gasbläschen aufsteigen), respective Glycerin oder stark verdünntes Glycerin hinzugemischt, bis die Kügelchen in der in Rotation versetzten Flüssigkeit gerade schwimmen. Endlich wird durch Glaswolle abgegossen und das specifische Gewicht der Flüssigkeit, welches nun dem des Fettes genau gleich ist, mit dem Aräometer oder Piknometer bestimmt.

Dieterich[4]) empfiehlt, die Fettkügelchen nach dem Eintropfen in Spiritus mindedestens 24 Stunden liegen zu lassen und dann erst

---

1) The Analyst 5. 76.
2) Dingler's polyt. Journal 187. 52.
3) Hager, Pharm. Centralhalle 20. 132.
4) Jahresber. f. Technologie 1882. 1028.

in die Mischungen von Wasser mit Weingeist oder Glycerin zu bringen.

**Bestimmung des specifischen Gewichtes der festen und flüssigen Fette bei höherer Temperatur.** Die Dichtenbestimmung der festen und flüssigen Fette ist dadurch umständlich, dass man stets die Normaltemperatur, welche überdies von verschiedenen Autoren verschieden gewählt wurde, herstellen muss, ausserdem hat man bei den festen Fetten bei der Dichtenbestimmung mit der oben erwähnten Schwierigkeit zu kämpfen. Handelt es sich nicht um die Ermittlung der specifischen Gewichte selbst, sondern dient die Dichtenbestimmung wie gewöhnlich nur dazu, ein bestimmtes Fett zu erkennen oder auf seine Reinheit zu prüfen, so kann man die genannten Uebelstände dadurch vermeiden, dass man die Bestimmung bei Temperaturen vornimmt, welche leicht herzustellen und bei denen die festen Fette geschmolzen sind.

Dazu verwendet man am besten das Sprengel'sche Rohr[1]) (Fig. 8). Dasselbe ist eine U-Röhre, von etwa 18 ccm Inhalt von 11 mm äusserem Durchmesser, welche an beiden Seiten in die engen umgebogenen Röhren a und b übergeht, von denen das längere bei m mit Marke versehen ist. Das Oel oder geschmolzene Fett wird durch Saugen an einem an a angesetzten Kugelrohr und Eintauchen von b in das Oel oder geschmolzene Fett in das Rohr eingebracht. Man bringt nun in ein Wasserbad von constanter Temperatur. Wenn sich das Fett nicht weiter ausdehnt, tupft man den Ueberschuss bei a solange mit Fliesspapier weg, bis es in b genau bis zur Marke steht, lässt erkalten, reinigt das Rohr von aussen und wägt. Dann wiederholt man den Versuch mit Wasser.

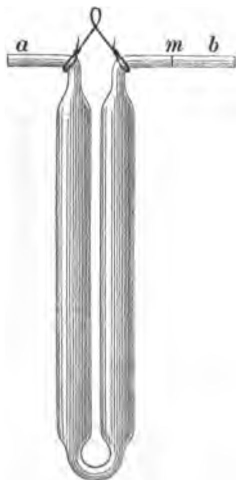


Fig. 8.

Archbutt nimmt die Bestimmung bei 100° vor, indem er das Sprengel'sche Rohr in einen theilweise mit Wasser gefüllten Kolben

[1]) Sprengel, Poggendorff's Annalen 150. 459.

von ca. 600 ccm Inhalt einhängt, dessen Rand zwei schnabelförmige Einbiegungen enthält, um die horizontalen Röhren des Apparates hindurch zu lassen. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglase, bringt das Wasser lebhaft zum Kochen und verfährt sonst wie oben.

Bell[1]) und Wolkenhaar[2]) benützen die Westphal'sche Wage zur Bestimmung des specifischen Gewichtes geschmolzener Fette. Die von Bell benutzte Anordnung ist aus Fig. 9 ersichtlich.

A ist eine Westphalsche Wage, deren Thermometersenkkörper in eine Probirröhre taucht, welche das geschmolzene Fett enthält.

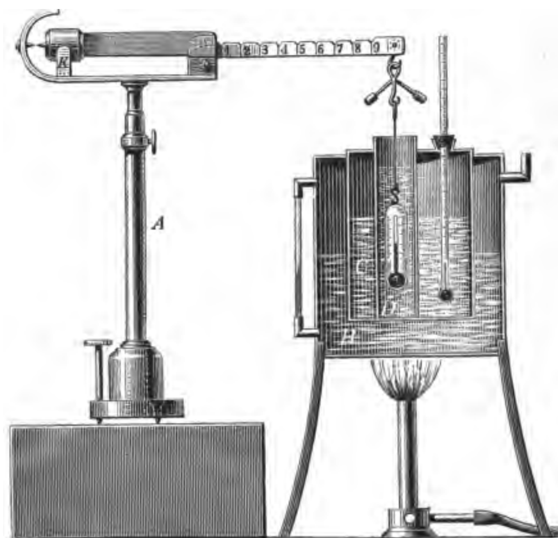



Fig. 9.

B ist der verticale Durchschnitt eines Wasserbades, in welches ein zweites Gefäss C dampfdicht eingesetzt ist und welches noch das zur Aufnahme des Fettes bestimmte enge cylindrische Gefäss D enthält. C ist mit Paraffin gefüllt, in welches ein Thermometer eintaucht. Man erwärmt, bis das Paraffin die gewünschte Temperatur erreicht hat und bestimmt das specifische Gewicht in gewöhnlicher Weise. Will man die Bestimmung bei 100° vornehmen, so kann man

[1]) Chem. Centralblatt 1879. 127.

eine das Fett enthaltende Eprouvette in ein gewöhnliches Wasserbad (etwa wie das in Fig. 10 abgebildete) einsetzen. Die Gewichte der Westphal'schen Wage können dann auch so justirt sein, dass sie das specifische Gewicht des Fettes bezogen auf Wasser von 100° angeben.

Leune und Haburet, Königs, Adolf Mayer u. A. nehmen die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100° mit Aräometern vor.

Königs[1]) hat das ursprünglich von Escourt angegebene Verfahren verbessert und verwendet zu dessen Ausführung folgenden Apparat:

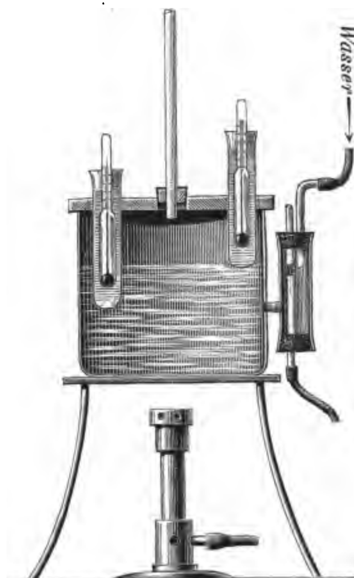



Fig. 10.

In den Deckel eines Wasserbades mit constantem Niveau ist ein Rohr eingesetzt, welches zum Abzuge des Dampfes dient. Ausserdem enthält derselbe vier, durch starke Messingringe eingefasste Oeffnungen, in welche mittelst Gummiringen 8—9 Zoll lange und ca. $1^1/_4$ Zoll weite Reagensröhren so weit eingesetzt werden, dass sie etwa $^1/_2$ Zoll über den Umfassungsring herausragen. Das specifische Gewicht wird mit eigenen kleinen Aräometern von ca. $5^1/_2$ Zoll Länge mit einer Scala von 0·845 bis 0·870 ermittelt.

[1]) Chem. Centralblatt 1879. 127.

Um bei vergleichsweisen Bestimmungen den Einfluss geringer Temperaturschwankungen, des Barometerstandes etc. zu vermeiden, wird das zu untersuchende Fett (der Apparat ist speciell für die Butterprüfung empfohlen) in eines der Gläschen gebracht, während die drei anderen mit Oleomargarin, Butterfett und Talg gefüllt werden.

Will man genau bei 100° C. messen, so kann man diese durch das Aräometer-Thermometer angezeigte Temperatur leicht erreichen, wenn man die Dampfausströmungsöffnung des Wasserbades theilweise verschliesst.

## 4. Bestimmung des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette wird in sehr verschiedener Weise vorgenommen, wobei die einzelnen Methoden häufig von einander abweichende Resultate geben, was seinen Grund vornehmlich darin hat, dass eine Unsicherheit darüber besteht, ob die Temperatur, bei welcher das Fett flüssig zu werden beginnt, oder jene, bei welcher es vollkommen klar wird, als Schmelztemperatur zu bezeichnen sei. Andere Methoden geben als Schmelzpunkt wieder eine Temperatur an, bei welcher nur ein bestimmter Grad des Erweichens eintritt, so z. B. diejenigen, bei welchen das Aufsteigen des Fettes in beiderseits offenen, in erwärmtes Wasser gestellten Röhrchen oder das Loslösen von einer in Wasser getauchten Thermometerkugel beobachtet wird. Eine Einigung über die bei Fettuntersuchungen einzuschlagende Methode der Schmelzpunktsbestimmung wäre desshalb sehr erwünscht.

Da die Fette nach dem Umschmelzen ihren normalen Schmelzpunkt oft erst nach längerer Zeit wiedererhalten, so lässt man die zur Schmelzpunktsbestimmung damit überzogenen Thermometer oder die Röhrchen, in die man das Fett im geschmolzenen Zustande eingebracht hat, erst einige Tage liegen.

Sehr verbreitet ist die von Pohl[1]) angegebene Schmelzpunktsbestimmung, bei welcher die Temperatur ermittelt wird, bei der das Fett flüssig wird. (Dabei kann es jedoch noch feste Partikeln enthalten.) Man taucht das kugelförmige Gefäss eines Thermometers einen Augenblick in das wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzte

[1]) Wiener Akademie-Berichte 6. 587.

Fett, so dass dieses nach dem Herausnehmen einen dünnen Ueberzug bildet, lässt das Thermometer längere Zeit liegen und befestigt es mittelst eines Korkes in einer weiten und langen Eprouvette in der Art, dass die Kugel noch etwa 1 cm vom Boden entfernt ist. Die Eprouvette hält man mittelst einer Klammer 2—3 cm über ein Schutzblech oder eine Asbestplatte, die man mit dem Brenner erwärmt, und beobachtet den Punkt, bei welchem sich am unteren Ende der Kugel ein Tropfen geschmolzenen Fettes zeigt.

Oder man saugt das Fett in dünnwandige, 1—3 mm weite Röhrchen auf, schmilzt dieselben am unteren Ende zu und bindet sie an ein Thermometer in der Weise an, dass das Fett neben dem cylindrischen Quecksilbergefäss zu liegen kommt. Dann bringt man in ein mit Wasser gefülltes Becherglas und erwärmt sehr langsam, bis der Inhalt des Röhrchens vollkommen klar geschmolzen ist. Diese Methode gibt etwas höhere Resultate als die vorhergehende, sie zeigt den Endpunkt des Schmelzens an.

Bensemann[1]) bestimmt den Anfangspunkt und Endpunkt des Schmelzens in folgender Weise:

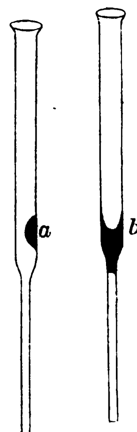


Fig. 11.

In ein auf der Hälfte seiner Länge verjüngtes und am verjüngten Ende zugeschmolzenes Glasrohr (Fig. 11) werden 2 bis 3 Tropfen des Fettes gebracht, durch Neigen unmittelbar über der Verengungsstelle gesammelt, wie bei a, und sodann vollständig erstarren gelassen. (Bei Schmelzpunktsbestimmungen von Fettsäuren genügt Uebergiessen mit kaltem Wasser oder Betröpfeln mit Aether.) Das so beschickte Röhrchen wird in senkrechter oder schwach geneigter Lage in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, in welches ein Thermometer eintaucht. Man erwärmt mit einer kleinen Flamme möglichst langsam, bis der Fettsäuretropfen eben herabzufliessen beginnt. Die in diesem Augenblicke beobachtete Temperatur ist der „Anfangspunkt des Schmelzens". Der herabfliessende noch trübe Tropfen nimmt die in b abgebildete Lage und Gestalt an. Man erwärmt langsam weiter, bis der Tropfen vollständig durchsichtig erscheint und notirt die gerade herrschende Temperatur als den „Endpunkt des Schmelzens".

[1]) Repertorium der analyt. Chemie 4. 165.

Die Unregelmässigkeiten, welche die Schmelzpunkte der Fette zeigen (vergl. reines Palmitin und Stearin S. 29) und die Nothwendigkeit, die umgeschmolzenen Fette vor der Bestimmung längere Zeit liegen zu lassen, haben dazu geführt, dass gegenwärtig zur Vergleichung und Werthbestimmung der Fette weit häufiger die Schmelzpunkte der daraus abgeschiedenen Fettsäuren als die der Fette selbst ermittelt werden.

Ueber den Erstarrungspunkt der Fette hat Rüdorff[1]) eingehende Beobachtungen angestellt. Die Fette wurden geschmolzen, mit dem Thermometer beständig umgerührt, und die Temperatur von Zeit zu Zeit notirt.

Dabei zeigte sich, dass die Temperatur bei einigen Fetten bis zu einem gewissen Werthe sinkt, dann eine Zeit lang constant bleibt und von da an weiter sinkt. Das Fett erstarrt während des Constantbleibens, die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt. In dieser Art verhält sich z. B. technische Stearinsäure (und wohl alle Gemenge freier Fettsäuren, sowie diese selbst), welche folgende Ablesungen gab:

60·0 56·7 56·1 55·6 55·3 55·3 55·2
55·2 55·2 55·2 55·2 55·1 55·0 54·9 54·8.

Bei 55·1 war die Masse vollkommen fest, die Stearinsäure hatte den Erstarrungspunkt 55·2.

Bei anderen Fetten und zwar den meisten Triglyceriden sinkt die Temperatur im Beginn des Erstarrens und steigt sodann auf ein Maximum, den Erstarrungspunkt, auf welchem sie sich bis zum völligen Festwerden erhält.

Einige Fette endlich, so z. B. Rinder- und Hammeltalg haben keinen eigentlichen Erstarrungspunkt, indem die Temperatur um einige Grade steigt, jedoch nicht constant wird. Solche Fette verhalten sich wie Mischungen, indem durch das Erstarren eines Theiles des Fettes das flüssig Gebliebene eine andere Zusammensetzung erhält.

Man zieht desshalb ebenso wie bei der Schmelzpunktsbestimmung vor, zur Beurtheilung eines Fettes nicht seinen eigenen Erstarrungspunkt, sondern den der daraus abgeschiedenen Fettsäuren zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fettsäuren verfährt man nach Dalican in folgender Weise:

---

[1]) Poggendorff's Annalen 145. 279.

Ein 10 bis 12 cm langes, 1·5 bis 2 cm weites Reagensglas wird zu zwei Dritttheilen mit dem Fette gefüllt und über der Spirituslampe erwärmt. Sind zwei Dritttheile des Inhaltes geschmolzen, so hört man zu erwärmen auf und rührt mit einem Glasstabe um, wobei sich meist Alles verflüssigt, sonst erwärmt man weiter. Nun setzt man das Reagensrohr mit Hülfe eines Korkes in ein Glas ein und taucht ein in $^1/_5$ Grade getheiltes Thermometer so in das Fett ein, dass sich die Kugel in der Mitte der Masse befindet. Hat die Krystallisation am Rande begonnen, so liest man ab und rührt mit dem Thermometer nach rechts und nach links um. Dabei sinkt die Temperatur etwas, steigt aber bald wieder auf den zuerst notirten Punkt, bei dem sie mindestens zwei Minuten constant bleibt; das ist der Erstarrungspunkt.

## 5. Bestimmung des optischen Brechungsvermögens.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten lässt sich mit den Refractometern von Abbe sehr leicht durchführen, über deren Einrichtung und Gebrauch die Broschüre „Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögen fester und flüssiger Körper. Von Prof. Dr. E. Abbe. Jena, Mauke's Verlag. 1874“ genauen Aufschluss gibt. Diese Untersuchungsmethode kann zur Unterscheidung einzelner Oele dienen und gibt ein sehr rasches und sicheres Mittel, den Gehalt wässriger Glycerinlösungen zu bestimmen.

## 6. Bestimmung des electrischen Leitungsvermögens.

Palmieri[1]) hat zur Vergleichung des Leitungsvermögens verschiedener Oele einen eigenen Apparat, das „Diagometer“ construirt, mit welchem insbesondere Olivenöl leicht auf seine Reinheit geprüft werden kann.

---

[1]) Chem. Ztg. 6. 1157.

## V.

# Elementaranalyse der Fette.

Die Elementaranalyse leistet bei technischen Untersuchungen der Fette nur geringe Dienste, da der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der Fette nur sehr wenig differirt. Es geht dies schon daraus hervor, dass jene Glyceride, welche die Hauptmasse der meisten Fette ausmachen, nämlich Palmitin, Stearin, Oleïn und Linoleïn nahezu die gleiche Zusammensetzung haben, nämlich:

| | Palmitin | Stearin | Oleïn | Linoleïn. |
|---|---|---|---|---|
| | $C_{51} H_{98} O_6$ | $C_{57} H_{110} O_6$ | $C_{57} H_{104} O_6$ | $C_{51} H_{86} O_6$ |
| C | 75·93 | 76·85 | 77·38 | 77·08 |
| H | 12·16 | 12·36 | 11·76 | 10·83 |
| O | 11·91 | 10·79 | 10·86 | 12·09 |

Eine Zusammenstellung über die elementare Zusammensetzung der Fette findet man in: „Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel von Prof. Dr. J. König. Berlin. Verlag von Julius Springer 1883.“ Nach derselben Quelle besteht eine geringe Differenz in der Zusammensetzung der thierischen Fette in der Richtung, dass die Fischfette mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff enthalten, als die Fette der Wiederkäuer.

Wichtiger für die Prüfung und Unterscheidung der Fette, vornehmlich der flüssigen, ist die qualitative und quantitative Bestimmung ihres Schwefelgehaltes, welcher ihnen entweder, wie bei den Cruciferenölen, eigenthümlich sein, oder bei der Extraction mittelst Schwefelkohlenstoff in sie hineingekommen sein kann.

### Qualitative Prüfung auf Schwefel.

Man verseift das Oel mit Kali oder Natronlauge, wobei sich bei Gegenwart von Schwefel Schwefelkalium oder Schwefelnatrium bildet, versetzt mit einer Blei- oder Silberlösung und beobachtet, ob Schwarz- oder Braunfärbung eintritt.

Ist der Schwefel in Form von freier Schwefelsäure oder einer Fettsulfosäure vorhanden, so lässt er sich auf diese Art nicht nachweisen. Freie Schwefelsäure lässt sich dem Fett durch Ausschütteln mit warmem Wasser entziehen und dann mit Chlorbaryum nachweisen, zur Erkennung der Anwesenheit von Sulfosäuren schmilzt man wie bei der quantitativen Bestimmung mit Aetzkali und Salpeter.

### Quantitative Schwefelbestimmung.[1])

Die quantitative Bestimmung des Schwefelgehaltes wird am besten nach einer der beiden folgenden Methoden vorgenommen:

Nach Liebig. Man verseift eine abgewogene Menge des Fettes in einer geräumigen Silberschale mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge, dampft zur Syrupdicke ein, lässt erkalten und fügt einige Stücke reines Kalihydrat, sowie $^1/_8$ vom Gewichte desselben Salpeter und einige Tropfen Wasser hinzu. Dann schmilzt man unter Umrühren mit einem Silberspatel durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Brenner und erhitzt endlich stärker, bis die Masse ganz weiss geworden ist. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, bringt die Flüssigkeit in ein grosses Becherglas, setzt Salzsäure im geringen Ueberschusse zu und fällt mit Chlorbaryum. Der Niederschlag wird erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser gewaschen, dann in einem Tiegel geglüht und gewogen. Wenn eine grosse Genauigkeit erwünscht ist, erwärmt man den schwefelsauren Baryt mit verdünnter Salzsäure, giesst die Salzsäure durch ein kleines Filter ab, wäscht im Tiegel durch Decantation, dampft das Filtrat in einer Schale ein, nimmt mit Wasser auf und filtrirt die kleine Menge in Lösung gegangenen schwefelsauren Baryts durch das nämliche Filter ab. Dasselbe wird dann getrocknet, eingeäschert, die Asche in den Tiegel zu der Hauptmasse des schwefelsauren Baryts zurückgebracht und dieser neuerdings geglüht und gewogen.

Nach Beudant, Daguin und Rivot. Man verseift mit alkoholischer Kalilauge, verdampft zur Trockene, löst in Wasser, fügt reine Kalilauge hinzu und leitet Chlor ein. Nach der Oxydation säuert man mit Salzsäure schwach an, erhitzt zur Vertreibung des Chlors, filtrirt und fällt mit Chlorbaryum.

---

[1]) Vergl. Fresenius: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.

**Auffindung und Bestimmung anorganischer Basen.**

Die Fette haben die Fähigkeit, grössere oder geringere Mengen von Seifen aufzulösen, wodurch anorganische Basen in ihnen enthalten sein können. Solche Basen sind vornehmlich Kali und Natron, Kalk, Bleioxyd und Kupferoxyd.

Die Bestimmung des Alkaligehaltes geschieht nach den bei der Analyse der Seifen (s. dort) gebräuchlichen Methoden.

Kalk wird den festen Fetten zuweilen als Verfälschung zugesetzt, indem man ihn in das geschmolzene Fett einrührt. Die dabei entstehenden Kalkseifen bleiben beim Lösen des Fettes in Chloroform bei den Nichtfetten zurück. Zum Nachweise des Kalks wird der Rückstand eingeäschert, die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Ammoniak und oxalsauren Ammon versetzt. Eine weisse Fällung zeigt Kalk an.

Die quantitative Bestimmung wird in derselben Weise vorgenommen, nur lässt man nach dem Zusatze von oxalsaurem Ammon 12 Stunden bei mässiger Wärme stehen, filtrirt dann ab, trocknet den Rückstand und glüht ihn, nachdem man das Filter eingeäschert und die Asche mit der Hauptmasse vereinigt hat, vor dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz, wobei er in Calciumoxyd übergeht, welches endlich gewogen wird.

Kupferoxyd wird den Oelen zuweilen zum Zwecke der Grünfärbung zugesetzt, ferner können in kupfernen oder bleiglasirten Geschirren aufbewahrte Fette (s. Schweinefett), indem sie ranzig werden, Kupfer oder Blei aus denselben aufnehmen; desshalb muss dem Nachweise dieser beiden giftigen Metalle in Speisefetten besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Man kann diese Metalle in der Weise den Fetten entziehen, dass man dieselben auf dem Wasserbade mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, dann erkalten lässt, die Flüssigkeit durch ein nasses Filter abgiesst und einige Male mit kaltem Wasser nachwäscht. Auch kann man das Fett in Aether lösen und mit angesäuertem Wasser ausschütteln. Oder man äschert eine grössere Menge der Probe in einem geräumigen Porzellantiegel ein, löst den Rückstand in einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt mit Wasser.

Einen Theil der auf die eine oder andere Art erhaltenen verdünnten salpetersauren Lösung prüft man mit Schwefelwasserstoff;

entsteht ein brauner oder schwarzer Niederschlag oder eine ebensolche Färbung, so ist ein schweres Metall vorhanden.

Andere Theile der Lösung prüft man mit gelbem Blutlaugensalz (brauner Niederschlag) und mit Ammoniak (Blaufärbung) auf Kupfer, ferner mit verdünnter Schwefelsäure (weisser Niederschlag) und Kaliumchromat (gelbe, in Kalilauge lösliche Fällung) auf Blei.

## Quantitative Bestimmung des Kupfers.

Der beim Verbrennen einer grösseren Menge gewogenen Fettes verbleibende Rückstand wird in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung verdünnt, bis nahe zum Sieden erhitzt, mit reiner Kali- oder Natronlauge versetzt und einige Minuten weiter erhitzt. Der schwarze, aus Kupferoxyd ($CuO$) bestehende Niederschlag wird zuerst durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, vom Filter, welches man separat einäschert, herabgenommen, geglüht und gewogen.

Man kann das Fett auch mit warmer verdünnter Salzsäure digeriren und die wie oben vom Fett getrennte, fast bis zum Sieden erhitzte Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet. Das Filter wird in einem Porzellantiegel eingeäschert, in welchen man dann auch den Niederschlag und etwas reinen gepulverten Schwefel bringt, und im Wasserstoffstrom geglüht. Dadurch wird das Kupfersulfid in Kupfersulfur ($Cu_2S$) übergeführt, welches gewogen wird.

## Quantitative Bestimmung des Bleis.

1. Die nach einem der oben beschriebenen Verfahren hergestellte salpetersaure Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, und auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Salpetersäure vollständig entfernt ist. Dann vermischt man mit etwas Wasser, fügt das doppelte Volumen Weingeist hinzu, lässt einige Stunden stehen, filtrirt ab, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht den Niederschlag, wobei das Filter getrennt eingeäschert wird. Man wägt und rechnet das erhaltene Bleisulfat ($PbSO_4$) auf Bleioxyd oder Blei um.

2. Einige Gramm der Probe werden in einem gewogenen Porzellanschälchen vorsichtig verbrannt und der Rückstand, welcher nach dem Glühen ein Gemenge von Bleioxyd und Blei ist, ge-

Erlenmeyer und Hell[1]) trennen die flüchtigen Fettsäuren durch fractionirtes Fällen mit kohlensaurem Silberoxyd.

Auch durch blosse fractionirte Destillation der wässrigen Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers kann eine Trennung der Säuren vorgenommen werden. Dabei gehen die höher siedenden Säuren zuerst über[2]).

**Untersuchung des nicht flüchtigen Antheiles der Fettsäuren.**

Die nichtflüchtigen Fettsäuren kann man nach S. 78 leicht in den festen und flüssigen Antheil trennen. Die einzelnen festen Fettsäuren scheidet man von einander durch fractionirte Fällung ihrer kaltgesättigten alkoholischen Lösung mit Baryum- oder Magnesiumacetatlösung[3]) oder mit alkoholischer Bleizuckerlösung[4]). Jede Fraction wird mit verdünnter kochender Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen Partien von gleichem Schmelzpunkte vereinigt und durch neuerliches fractionirtes Fällen und Umkrystallisiren weiter gereinigt. Eine Fraction besteht erst dann aus nur einem chemischen Individuum, wenn sich ihr Schmelzpunkt beim weiteren Umkrystallisiren nicht ändert, und wenn sie durch partielle Fällung nicht in Fractionen von verschiedenem Schmelzpunkte zerlegt werden kann.

---

Der Nachweis von Glycerin in Fetten ist S. 84 ausführlich besprochen.

Die einatomigen Fettalkohole, das Cholesterin und die Kohlenwasserstoffe werden nach den später zu besprechenden Methoden als „unverseifbare Substanz" abgeschieden und untersucht.

Liegt ein Gemenge von Fettalkoholen vor, so kann man dasselbe wieder nur durch fractionirte Krystallisation (zuweilen vortheilhaft nach Ueberführung in die Essigsäure- oder Benzoësäureäther) in seine Componenten zerlegen.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 160. 296.

2) Fitz, Berliner Ber. 11. 46. — Hecht, Ann. Chem. Pharm. 209. 319.

3) Heintz, Journal f. prakt. Chemie 66. 1.

4) Pebal, Ann. Chem. Pharm. 209. 319.

# VII.

# Allgemeine Methoden zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung der Fette.

---

Wenn auch die Chemie noch lange nicht weit genug fortgeschritten ist, um jeden einzelnen Bestandtheil eines Fettes, (Fettsäuren, Glycerin, Fettalkohole) quantitativ bestimmen zu können, so sind doch einige Methoden gefunden worden, welche gewisse Aufschlüsse über die quantitative Zusammensetzung der Fette geben und vornehmlich dazu dienen können, den Werth eines Fettes für bestimmte Fabrikationen zu beurtheilen, seine Reinheit zu constatiren und in vielen Fällen auch Verfälschungen quantitativ nachzuweisen.

Bei der Untersuchung von Fetten, welchen keine wachsartigen Substanzen beigemischt sind, werden folgende Verhältnisse und Zahlen ermittelt:

1. Die Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren, welche 100 Theile Fett liefern können (Hehner'sche Zahl).

2. Die Sättigungscapacität der aus 2·5 g Fett erhältlichen flüchtigen Fettsäuren, ausgedrückt in Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Normallauge (Reichert'sche Zahl).

3. Die Sättigungscapacität der gesammten aus 1 g Fett erhältlichen Fettsäuren, ausgedrückt in Milligrammen Kalihydrat (Köttstorfer'sche Zahl).

4. Die Jodmenge in Procenten, welche das Fett aufzunehmen vermag (Hübl'sche Jodzahl).

5. Der Gehalt der unlöslichen Fettsäuren an festen und flüssigen Fettsäuren.

6. Falls die unlöslichen Fettsäuren ausschliesslich aus Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure bestehen, das Gewichtsverhältniss dieser drei Säuren zu einander.

7. Der Glyceringehalt.

8. Der Gehalt an freier Fettsäure und an Neutralfett.

**1. Ermittlung der Hehner'schen Zahl, d. i. der Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren, welche 100 Theile Fett liefern können.**

a) Nach Hehner[1]). Ein kleines, das getrocknete und filtrirte Fett enthaltendes Gläschen wird sammt einem Glasstab gewogen, dann bringt man daraus mittelst des Glasstabes 3—4 g Fett in eine Schale von 5″ Durchmesser und wägt das Becherglas mit dem Glasstabe zurück.

Man übergiesst das Fett mit 50 ccm Alkohol, fügt 1—2 g Aetzkali hinzu und erwärmt unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade, bis sich das Fett klar gelöst hat. Nach 5 Minuten setzt man einen Tropfen destillirtes Wasser hinzu; entsteht dabei eine Trübung (durch unverseiftes Fett), so erhitzt man weiter und wiederholt die Prüfung mit Wasser.

Die klare Seifenlösung wird bis zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand in 100—150 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Oel an der Oberfläche gesammelt haben, und filtrirt durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichtem Papier von 4—5″ Durchmesser. Gewöhnliches Papier lässt die Flüssigkeit leicht trübe hindurch. Dabei gebraucht man die Vorsicht, das Filter zuerst zur Hälfte mit heissem Wasser anzufüllen und dann erst die Fettsäuren aufzugiessen. Dann wäscht man mit siedendem Wasser nach, bis Lackmustinctur nicht mehr geröthet wird.

Fleischmann und Vieth[2]) schreiben vor, so lange zu waschen, bis die äusserst schwach saure Reaction, die 5 ccm des Filtrates mit einem Tropfen Lackmustinctur geben, sich nicht mehr vermindert.

Zum Auswaschen sind manchmal 2—3 Liter Wasser für 3 g Substanz nothwendig, sonst können die an der Grenze der Löslichkeit stehenden Fettsäuren (Laurinsäure) zurückgehalten werden.

Reagirt das Filtrat nicht mehr sauer, so kühlt man den Trichter in einem mit Wasser gefüllten Glase und stellt ihn dabei so weit ein, dass das Niveau in Trichter und Glas ziemlich gleich steht. Dabei erstarren die Fettsäuren meistens. Dann lässt man das Wasser ablaufen und trocknet das Filter in einem gewogenen Becherglase bei 100°. Man wägt nach 2 Stunden, dann abermals nach $2^1/_2$ Stunden.

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 16. 145.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 17. 287.

Die Differenz ist meist kleiner als 1 Milligramm. Eine völlige Constanz ist nicht zu erwarten, weil zwei Fehlerquellen vorhanden sind, von denen die eine eine Gewichtszunahme, die andere eine Gewichtsabnahme bewirkt. Die erste ist die Neigung der Oelsäure, sich zu oxydiren, die zweite liegt in der, wenn auch nur sehr geringen Flüchtigkeit dieser Säure.

b) Nach Dalican[1]). Die Hehner'sche Methode ist dahin modificirt, dass 10 g Fett in einem Kolben von 250—300 ccm Inhalt geschmolzen und dann mit 80 ccm 85 grädigen Weingeists und 6 g in 6—8 ccm Wasser gelöstem Aetznatron verseift werden. Nach 30—40 Minuten ist die Verseifung beendet. Man belässt auf dem Wasserbade, bis der Alkohol verdampft ist, fügt 150 ccm Wasser und nach und nach 25 ccm Salzsäure hinzu, welche man vorher mit dem 4 fachen Volumen Wasser verdünnt hat. Nach jedem Zusatze schwenkt man den Kolben im Kreise. Dann belässt man noch 25 bis 30 Minuten auf dem Wasserbade, bis das Fett ganz klar und durchsichtig oben aufschwimmt und sich kein weisser Punkt mehr darinnen zeigt. Man nimmt vom Wasserbade weg, lässt 30 Minuten stehen und kühlt dann noch mit Wasser. Nach zwei Stunden zerbricht man den Fettkuchen mit einem Glasstabe, giesst das Wasser durch ein glattes Filter ab, fügt ca. 250 ccm kochendes Wasser in zwei Partien hinzu, so dass man nach dem ersten Zusatz gut umschütteln kann, lässt 40 Minuten stehen, kühlt mit Wasser und verfährt wie früher. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis sich ein in das Waschwasser eingelegtes Lackmuspapier auch nach 20 Minuten nicht röthet, wozu meist 8—10 Waschungen nothwendig sind.

Die unlöslichen Fettsäuren bringt man endlich in ein Porzellanschälchen, den Kolben wäscht man mit heissem Wasser aus. Alle Waschwässer werden filtrirt. Die kleine Menge Fettsäure bringt man leicht vom Filter, nur muss dasselbe stets nass gehalten werden. Man trocknet bei 100—110$^0$ und wägt zuerst nach einer Stunde, dann nach weiteren 20 und 15 Minuten bis zur annähernden Gewichtsconstanz.

c) Nach Hager[2]). Die nach Hehner ausgeschiedenen Fettsäuren werden wie bei der Seifenanalyse (s. dort) mit einer gewogenen Menge von Paraffin oder weissem Wachs zusammenge-

---

[1]) Moniteur scientif. 12. 989.

[2]) Pharm. Central-Blatt 9. Band.

schmolzen und dann viermal mit Wasser gewaschen, dem 20 Procent Alkohol zugesetzt sind. Diese Methode dürfte wohl nicht die Sicherheit der unter a und b beschriebenen bieten.

d) Nach West-Knights[1]). Dieses Verfahren unterscheidet sich wesentlich von dem Hehner'schen, indem es sich nicht auf der Unlöslichkeit der freien Fettsäuren, sondern ihrer Barytsalze basirt. Es ist somit nicht von vorneherein erwiesen, dass die beiden Methoden gleiche Resultate geben müssen, da die Löslichkeit der Fettsäuren der ihrer Barytsalze nicht proportional sein muss. Die von West-Knights ermittelten Zahlen stimmen aber mit den von Hehner gefundenen recht gut überein.

1—3 g Fett werden mit dem doppelten Volumen alkoholischer Kalilauge verseift, auf 300 ccm verdünnt und mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit warmem Wasser gewaschen, in einem auf 250 ccm graduirten Cylinder mit Salzsäure zersetzt und mit 100 ccm Aether ausgeschüttelt. Davon dunstet man einen aliquoten Theil ab und wägt den Rückstand.

Die Hehner'schen Zahlen liegen bei den meisten Fetten zwischen 95 und 97; eine Ausnahme machen, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, nur Butter mit durchschnittlich 87·5, ferner Cocosfett und Palmkernöl.

## 2. Ermittlung der Reichert'schen Zahl als Mass des Gehaltes eines Fettes an flüchtigen Fettsäuren.

Der Procentgehalt eines Fettes an flüchtigen Fettsäuren lässt sich nicht leicht ermitteln. Dagegen erhält man zu Vergleichen sehr geeignete Zahlen, wenn man nach Reichert die Sättigungscapacität der flüchtigen Fettsäuren bestimmt.

Die Reichert'sche Zahl bezeichnet die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge, welche zur Neutralisation der aus 2·5 g Fett nach der unten gegebenen Vorschrift gewonnenen flüchtigen Fettsäuren nothwendig sind. Da von anderer Seite nicht mit 2·5, sondern mit 5 g Fett gearbeitet wird, so würde es sich wohl empfehlen, um eine Einheitlichkeit der Angaben zu erzielen, die Reichert'sche Zahl stets auf 10 g Fett zu beziehen, also die mit 2·5 resp. 5 g gefundenen Werthe mit 4 resp. mit 2 zu multipliciren.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 20. 466.

a) Nach Reichert[1]). 2·5 g filtrirtes Fett werden in einem Erlenmeyerischen Kolben von ca. 150 ccm Inhalt mit 1 g festem Aetzkali und 20 ccm 80-procentigem Weingeist so lange auf dem Wasserbade unter Umschütteln erwärmt, bis die Seife eine nicht mehr aufschäumende schmierige Masse bildet. Dann löst man in 50 ccm Wasser, versetzt mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) und destillirt, wobei man, um das Stossen zu vermeiden, einen schwachen Luftstrom hindurchgehen lässt. Auch kann man eine weite Kugelröhre ansetzen, um ein Ueberspritzen der Schwefelsäure zu verhüten. Man fängt das Destillat in einem 50 ccm-Kolben auf, auf welchen man einen Trichter mit befeuchtetem Filter gestellt hat, um geringe Mengen mit überdestillirender unlöslicher Fettsäuren zurückzuhalten. Die ersten 10—20 ccm werden in das Kölbchen zurückgegossen, dann destillirt man genau 50 ccm ab, versetzt das Destillat mit 4 Tropfen Lackmustinctur (oder besser Phenolphtalëin) und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge, bis die Farbe der Flüssigkeit auch nach längerem Stehen blau bleibt. Man verbraucht z. B. für 2·5 g Butterfett im Durchschnitt 14·0 ccm $^1/_{10}$-Normallauge, somit ist 14·0 die Reichert'sche Zahl für Butter.

Bei dieser Methode und auch bei der in Folgendem beschriebenen Modification derselben gehen die flüchtigen Fettsäuren nicht vollständig ins Destillat; so fand Richard Meyer[2]), dass sich der Verbrauch der $^1/_{10}$-Normallauge um 25 Procente steigert, wenn man mit Wasserdampf destillirt. Man muss somit jeden Versuch unter genau denselben Bedingungen ausführen, wenn man genau vergleichbare Resultate erhalten will.

b) Nach Meissl[3]). Meissl modificirt das Reichert'sche Verfahren in der Weise, dass er doppelt so viel Fett nimmt, um den Titrirfehler zu verkleinern, dass er zur Verseifung schwächeren Alkohol verwendet, um einem Verlust an flüchtigen Fettsäuren (durch Aetherification) vorzubeugen, und endlich zur Erzielung ruhigeren Siedens Bimssteinstückchen zusetzt.

5 g geschmolzenes und filtrirtes Fett werden in einem Kölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit ca. 2 g festem Aetzkali, welches man in gleich langen Stücken vorräthig hält, und 50 ccm 70procentigem

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 68.
[2]) Chemiker Zeitung 1884. 103.
[3]) Dingler's polyt. Journal 233. 229.

Alkohol unter Schütteln auf dem Wasserbade verseift, bis zur vollständigen Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, der dicke Seifenbrei in 100 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm Schwefelsäure (1 : 10) versetzt und nach Zugabe einiger hanfkorngrosser Bimssteinstücke durch ein mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung stehendes Rohr destillirt. Man fängt 110 ccm des Destillates in einem cubicirten Kolben auf, wozu etwa eine Stunde nöthig ist, filtrirt davon 100 ccm in einen zweiten cubicirten Kolben ab und titrirt nach Zusatz von Lackmustinctur (Phenolphtalëin) mit $^1/_{10}$-Normalalkali, bis sich die blaue Farbe auch nach längerem Schütteln nicht mehr verändert. Man vergrössert die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter um ein Zehntel und bezieht das Resultat auf 5 g Substanz oder erhält die Reichert'sche Zahl, indem man durch 2 dividirt.

Der zum Verseifen benutzte Alkohol muss selbstverständlich säure- und aldehydfrei sein. Man kann zu seiner Prüfung einen Controle-Versuch ohne Fett vornehmen.

Munier's[1]) Vorschlag, statt mit Schwefelsäure mit Phosphorsäure zu destilliren, hat keinen Anklang gefunden; die Reichert'schen Zahlen fallen dann überdies, wie Cornwall[2]) nachgewiesen hat, sehr häufig viel zu niedrig aus.

Vergl. auch Perkins Verfahren S. 74.

### 3. Ermittlung der Köttstorfer'schen Zahl als Mass für die Sättigungscapacität der gesammten Fettsäuren.

Die Köttstorfer'sche Zahl[3]) giebt an, wieviel Milligramm Kalihydrat nothwendig sind, um 1 g Fett vollständig zu verseifen.

Man benöthigt zur Ausführung des Köttstorfer'schen Verfahrens zweier sehr genau gestellter Titrirflüssigkeiten, nämlich titrirte Salzsäure und titrirte alkoholische Kalilauge und zwar beide ca. $^1/_2$-normal. Die Kalilauge wird durch Auflösen der nöthigen Menge aus Alkohol gereinigten Kalihydrats in möglichst wenig Wasser und Verdünnen mit fuselfreiem Alkohol bereitet. War der Alkohol rein, so nimmt die Lauge auch bei längerem Stehen keine braune Farbe an, sondern wird höchstens weingelb.

1—2 g des gereinigten Fettes werden in einem ca. 70 ccm fassenden Becherglase oder in einem weithalsigen, während des Er-

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 394.

2) Chemical News 53. 20.

3) Köttstorfer, Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 199.

wärmens mit einem Trichter verschlossenen Kölbchen mit 25 ccm der titrirten Kalilösung übergossen. Man hebt diese am besten aus der Vorrathsflasche mit einer Geissler'schen Ausflusspipette heraus, die in der Vorrathsflasche mit Hilfe eines durchbohrten Kautschuckpfropfens eingesetzt bleibt und oben mit einem Stückchen Schlauch und einem Quetschhahn verschlossen ist. Man erhitzt im Wasserbade bis nahe zum Sieden und rührt mit einem Glasstabe um, bis Alles gelöst ist, wozu meist nur ganz kurze Zeit nothwendig ist, dann spült man den Glasstab mit Weingeist ab und bewahrt ihn an einem gesicherten Ort auf. Das Becherglas wird mit einem Uhrglase bedeckt und 15 Minuten zum schwachen Sieden erwärmt. Dann spült man das Uhrglas mit Weingeist ab, rührt mit dem Glasstabe noch einige Minuten um, damit die dem Stäbchen noch anhaftenden Fetttheilchen verseift werden, und titrirt das überschüssige, bei der Verseifung nicht an Fettsäuren gebundene Aetzkali nach Zusatz von 1 ccm weingeistiger Phenolphtaleïnlösung mit Salzsäure zurück. Die Differenz zwischen der angewandten und der durch Zurücktitriren gefundenen Anzahl Milligramme Kalihydrat wird auf 1 g Fett umgerechnet, das Resultat ist die Köttstorfer'sche Zahl.

Da der Titer der Kalilösung etwas veränderlich ist, indem der Gehalt an freiem Kalihydrat durch die Oxydation des Weingeists an der Luft etwas verringert wird, so stellt man ihn bei Beginn einer jeden Versuchsreihe von Neuem und hält dabei jedesmal genau dieselben Bedingungen wie bei der Fetttitrirung selbst ein, indem man 25 ccm der Kalilauge 15 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erwärmt und dann erst titrirt. Die Differenz gegen die Titrirung ohne vorhergehendes Erwärmen beträgt ca. $^1/_{10}$ ccm $^1/_2$-Normalsalzsäure.

Schwefelsäure ist zu diesem Zwecke nicht verwendbar, weil sich in Alkohol unlösliches Kaliumsulfat bildet, wodurch die Endreaction weniger deutlich wird.

Nach Leopold Mayer muss man darauf achten, dass man die alkoholische Kalilauge stets ziemlich bei derselben Temperatur abmisst; man vermeidet grössere Temperaturschwankungen, wenn man die Vorrathsflasche in ein grosses Gefäss mit Wasser einstellt. Valenta bringt die Lauge vor dem Titriren auf 15°.

Becker[1]) empfiehlt, statt der alkoholischen $^1/_2$-Normallauge wässrige $^1/_1$-Normallauge zu nehmen und 1—2 g Fett mit 10 ccm Normalkalilauge und 50 ccm käuflichem absoluten Alkohol zu verseifen.

---

[1]) Corresp. Blatt d. Ver. analyt. Chemiker 2. 57.

Die Köttstorfer'sche Zahl kann bei Fetten, welche freie Fettsäuren enthalten, auch als die Summe der „Säurezahl" und der „Aetherzahl" betrachtet werden. Die Säurezahl ist die zur Absättigung der freien Fettsäuren in 1 g Fett nöthige Anzahl Milligramme Kalihydrat (bestimmt nach S. 93), die „Aetherzahl" gibt die zur Verseifung des Neutralfettes in 1 g der Probe nöthige Anzahl Milligramme Kalihydrat an.

### Perkins' Verfahren zur Bestimmung der Sättigungscapacität der flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren.

Perkins[1]) hat die Methoden von Hehner, Reichert und Köttstorfer in folgender Weise combinirt.

1—2 g Fett werden verseift, die Fettsäuren durch kaltgesättigte, im geringen Ueberschuss hinzugesetzte Oxalsäure abgeschieden und sorgfältig erst durch Decantation in der Kälte und dann mit heissem Wasser auf dem Filter gewaschen. Man bringt das Filtrat auf 200 ccm, destillirt davon 100 ccm ab und verfährt mit dem Destillate nach Reichert. Aus dem Ergebnisse der Titration berechnet man, wie viel Milligramm Kalihydrat zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren aus 1 g Fett nöthig waren.

Die unlöslichen nach dem Hehner'schen Verfahren gesammelten und getrockneten Fettsäuren werden gewogen, sodann in 100 ccm heissen Alkohols gelöst, und entweder die ganze Lösung oder ein aliquoter Theil mit $^1/_{10}$-Normallauge titrirt.

Perkins fand z. B., dass die in 1 g Butter enthaltenen

| | |
|---|---|
| flüchtigen Fettsäuren | 44·2 mg Kalihydrat, |
| die nichtflüchtigen Fettsäuren | 180·0 - - |
| in Summa also | 224·2 mg Kalihydrat |

benöthigen. Diese Summe ist aber nichts anderes, als die auf einem Umwege ermittelte Köttstorfersche Zahl, die bei der Butter direct im Durchschnitte zu 227 gefunden wurde; die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend.

## 4. Ermittlung der Hübl'schen Jodzahl als Mass für den Gehalt eines Fettes an Säuren der Oelsäure- und Leinölsäurereihe.

Die ungesättigten fetten Säuren können sich sowohl in freiem Zustande als auch in Form ihrer Glyceride mit Halogenen vereinigen und zwar nimmt je ein Molekül Oelsäure oder ihrer Homologen

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 237.

sowie Ricinusölsäure 2 Atome, die Leinölsäure hingegen 4 Atome Chlor, Brom oder Jod auf.

Versuche, die Menge Brom zu bestimmen, die ein Fett aufzunehmen vermag, sind zuerst von Cailletet (1857), dann von Allen[1]), ferner von Mills im Vereine mit Snodgrass[2]) und mit Akitt[3]) angestellt worden.

Mills löst 0·1 g des trockenen Fettes in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und lässt eine titrirte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff hinzufliessen. Nach 15 Minuten wird der Ueberschuss des Broms mit einer Lösung von $\beta$-Naphtol in der gleichen Flüssigkeit zurücktitrirt, wobei sich Monobromnaphtol bildet.

Die Methode von Hübl's[4]), nach welcher die durch die Fette zum Verschwinden gebrachte Menge freien Jods gemessen wird, gibt weit constantere und zuverlässigere Resultate.

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf Fette ein, in der Wärme ist es aber in seinen Wirkungen sehr ungleichmässig und giebt keine glatten Reactionen. Dagegen reagirt eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden unter Bildung von Chlorjod-Additionsprodukten (s. S. 33) und lässt gleichzeitig anwesende gesättigte Säuren vollständig unverändert.

Zur Durchführung der Versuche sind erforderlich: 1. Jodlösung: Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95-procentigen fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und sodann beide Lösungen vereinigt. Die Flüssigkeit darf erst nach 6—12 stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden, da sich der Titer anfangs rasch ändert. Aber auch später nimmt die Stärke der Jodlösung allmählig etwas ab, so dass der Titer vor jeder neuen Versuchsreihe neu gestellt werden muss.

2. Natriumhyposulfitlösung. Sie enthält im Liter ca. 24 g des Salzes. Ihr Titer wird in folgender Weise auf Jod gestellt: Man wägt ein kleines Röhrchen sammt einer aus einem etwas wei-

---

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Industrie 1884. 65.

[2]) ibid. 1883.

[3]) ibid. 1884.

[4]) Dingler's polyt. Journal 253. 281.

teren Röhrchen bestehenden darübergeschobenen Glaskappe, nachdem man beide durch Erwärmen und Erkaltenlassen im Exsiccator getrocknet hat, bringt ca. 0·2 g durch Sublimation gereinigtes Jod in das innere Röhrchen uud erhitzt auf dem Sandbade, bis das Jod schmilzt. Dann schiebt man das äussere Röhrchen darüber, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Nun hebt man die Kappe ab und bringt beide Röhrchen in eine Stöpselflasche, welche 1 g Jodkalium in 10 ccm Wasser gelöst enthält. Sobald sich das Jod gelöst hat, lässt man soviel von der Hyposulfitlösung, deren Titer man bestimmen will, aus einer Bürette zufliessen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, setzt etwas Stärkekleister hinzu und lässt unter jeweiligem kräftigen Umschütteln noch so viel Hyposulfitlösung vorsichtig zufliessen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Flüssigkeit eben zum Verschwinden bringt.

Eine andere sehr bequeme Methode zur Titerstellung des Hyposulfits ist die Volhard'sche:

Man löst eine beliebige Menge genau gewogenen Kaliumbichromates, im vorliegenden Falle zweckmässig 3·8740 g, in 1 Liter Wasser auf und lässt davon 20 ccm in eine Stöpselflasche fliessen, in welche man vorher 10 ccm 10-procentiger Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure gebracht hat. Jeder Cubikcentimenter der Bichromatlösung von der oben angegebenen Verdünnung macht genau 0·01 g Jod frei, so dass 20 ccm 0·2 g Jod ausscheiden, welche dann wie oben titrirt werden. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass man die umständliche Reindarstellung, das jedesmalige Trocknen und Wägen des Jods erspart, indem sich die Bichromatlösung beliebig lange unverändert aufbewahren lässt und so stets zur Controle des Titers der Hyposulfitlösung vorräthig ist.

3. Chloroform. Das zum Auflösen der Fette verwendete Chloroform wird in der Weise auf seine Reinheit geprüft, dass man etwa 10 ccm desselben mit 10 ccm Jodlösung versetzt und nach 2 bis 3 Stunden die Jodmenge sowohl in dieser Mischung als in 10 ccm der Vorrathslösung massanalytisch bestimmt. Erhält man übereinstimmende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar.

4. Jodkaliumlösung. Sie enthält 1 Theil Jodkalium in 10 Theilen Wasser.

5. Stärkelösung, nämlich ein frisch bereiteter, einprocentiger Kleister.

Man bringt von trocknenden Oelen 0·2—0·3, von nicht trocknenden 0·3—0·4, von festen Fetten 0·8—1·0 g in eine ca. 200 ccm fassende, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene Flasche, löst in ca. 10 ccm Chloroform und lässt 20 ccm Jodlösung zufliessen. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch 5—10 ccm der Jodlösung zufliessen lassen. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit nach $1\frac{1}{2}$—2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaction vollendet. Man versetzt mit 10—15 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um, fügt 150 ccm Wasser hinzu und lässt unter oftmaligem Umschwenken so lange Hyposulfitlösung zufliessen, bis die wässrige Flüssigkeit und die Chloroformschichte nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und zu Ende titrirt. Unmittelbar vor oder nach der Operation wird der Titer der Jodlösung mit 10 oder 20 ccm derselben in der oben angegebenen Weise mit der Hyposulfitlösung bestimmt.

Die absorbirte Jodmenge wird in Procenten der angewandten Fettmenge angegeben, diese Zahl wird als Jodzahl bezeichnet.

Die Zahlen sind ganz constant, wenn die Jodlösung im genügenden Ueberschusse vorhanden war. Das Resultat ist unabhängig von der Concentration und einem Ueberschusse von Quecksilberchlorid, nur muss auf 2 Atome Jod mindestens 1 Molekül Quecksilberchlorid vorhanden sein. Auch ist es gleichgültig, ob die Titrirung nach zwei- oder achtundvierzigstündigem Stehen vorgenommen wird.

Für die reinen Fettsäuren berechnen sich folgende Jodzahlen:

| Fettsäure | Formel | 100 g der Säure addiren Jod: | |
|---|---|---|---|
| | | berechnet | gefunden |
| Hypogäasäure | $C_{16}H_{30}O_2$ | 100·00 g | — |
| Oelsäure | $C_{18}H_{34}O_2$ | 90·07 - | 89·8—90·5 |
| Erucasäure | $C_{22}H_{42}O_2$ | 75·15 - | — |
| Ricinusölsäure | $C_{18}H_{34}O_3$ | 85·24 - | — |
| Leinölsäure | $C_{16}H_{28}O_2$ | 201·59 - | — |

Morawski und Demski[1]) bestimmen die Jodzahlen der nach S. 43 dargestellten Fettsäuren und befreien die Methode dadurch von

[1]) Dingler's Journal 258. 41.

geringen Schwankungen, die ein kleinerer oder grösserer Gehalt an freien Fettsäuren bewirken könnte. Andererseits verschwinden aber bei diesem Verfahren die Differenzen, welche von einem verschiedenen Gehalt der Fette an flüchtigen Fettsäuren herrühren, und können die Fettsäuren aus stark trocknenden Oelen sich bei den zur Abscheidung, Trocknung etc. nothwendigen Operationen theilweise oxydiren, so dass die Jodzahlen der Fette und der daraus abgeschiedenen Fettsäuren einander nicht proportional sein müssen.

Man kann die Jodlösung direct auf die Fettsäuren einwirken lassen, vorhergehendes Auflösen in Chloroform ist unnöthig.

Die Kenntniss der Jodzahl allein gestattet im Allgemeinen noch nicht, den Procentgehalt eines Fettes an Glyceriden der ungesättigten Fettsäuren anzugeben, es ist dies nur dann möglich, wenn das Fett nur ein einziges derartiges Glycerid enthält (s. S. 80).

### 5. Bestimmung des Gehaltes der unlöslichen Fettsäuren an flüssigen und festen Fettsäuren.

Die Jodzahlen der Fette sind wie oben erwähnt, nicht proportional ihrem Procentgehalte an flüssigen Fettsäuren, indem z. B. ein Oel mit 60 % Oleïn 51·7, ein Oel mit ebensoviel Linoleïn 115·1 Procente freies Jod zum Verschwinden bringen würde. Man kann aber auch das Gewichtsverhältniss der in einem Fette enthaltenen flüssigen und festen Fettsäuren bestimmen.

Zu diesem Zwecke benützt man nach Varrentrapp die Eigenschaft der Bleisalze der unlöslichen flüssigen Fettsäuren (Oelsäure, Leinölsäure und ihre Homologen) sich in Aether aufzulösen, während die Bleisalze der festen Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure etc.) darin unlöslich sind. Von den diesbezüglichen Vorschriften seien die folgenden angeführt.

1. Nach Oudemans[1]). Die aus dem Fette in gewöhnlicher Weise hergestellten freien Fettsäuren werden mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron auf dem Wasserbade getrocknet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und durch ein im Wasserbadtrichter befindliches Filter gegossen. Nachdem durch wiederholtes Kochen mit neuen Portionen Alkohol und Auswaschen des Filters alle Fettsäuren (als Natronseifen) in alkoholische Lösung gebracht

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 99. 407.

sind, wird die letztere mit etwas Wasser vermischt und sodann mit überschüssigem essigsauren Bleioxyd versetzt. Die gefällten Bleisalze werden ausgewaschen und danach erst an der Luft, später unter dem Exsiccator völlig getrocknet. Von der trockenen Masse wird sodann eine abgewogene Menge in einem verschlossenen Kolben mit wasserfreiem Aether extrahirt und die vollständige Trennung der Bleisalze der flüssigen und festen Fettsäuren durch wiederholtes Ausziehen mit neuen Quantitäten Aether und sorgfältiges Auswaschen zu Ende geführt.

Der Rückstand, welcher beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt, wird bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen.

Da Oudemans nur auf Oelsäure Rücksicht nimmt, bringt er diesen Rückstand sofort als ölsaures Blei in Rechnung, ist die Natur der Fettsäuren unbekannt, so muss noch eine Bleibestimmung wie bei der folgenden Vorschrift ausgeführt werden.

2. Nach Kremel[1]). Hier wird der von Oudemans angestrebte Zweck, die Fettsäuren als ganz neutrale Seifen in Lösung zu bringen, auf weit einfachere Weise erreicht.

2—3 g der Probe werden in einem weithalsigen Kolben von 100—150 ccm Inhalt abgewogen und mit beiläufig derselben Menge Aetzkali und 10 ccm 95procentigen Alkohols auf dem Wasserbade verseift. Hierauf setzt man etwas Wasser und ein bis zwei Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und neutralisirt genau mit Essigsäure. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in ca. 80 ccm heissen Wassers gelöst und mit Bleiessig gefällt. Die Bleiseifen legen sich bei schwacher Bewegung vollkommen an die Kolbenwandung an. Nach dem völligen Erkalten giesst man die Flüssigkeit durch ein Filter von 10 cm Durchmesser ab und wäscht einigemale mit heissem Wasser nach. Nun schmilzt man den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade, lässt erkalten, giesst das Wasser, welches sich angesammelt hat, gleichfalls auf das Filter und trocknet den Kolben sammt Inhalt sowie das benutzte Filter bei gelinder Wärme.

Nun behandelt man den Kolbeninhalt mit Aether und filtrirt die Flüssigkeit, welche die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren gelöst enthält, durch das vorher benutzte Filter in ein gewogenes Porzellanschälchen ab, wobei man das Filter gut bedeckt hält. Man spült den Kolben und das Filter mit Aether vollkommen nach, lässt die

[1]) Pharm. Centralhalle 5. 337.

Aetherlösung in der Schale verdunsten, trocknet den Rückstand erst in gelinder Wärme im Wasserbade, dann über Schwefelsäure und wägt. In einem gewogenen Theile bestimmt man den Bleioxydgehalt nach S. 63. 2, und zieht ihn von dem Gewichte des Rückstandes der Aetherlösung ab. Die Differenz giebt das Gewicht der Anhydride der flüssigen Fettsäuren. Will man das Gewicht der festen Fettsäuren selbst erfahren, so muss man noch das der gefundenen Bleioxydmenge (A) äquivalente Wasserquantum hinzuaddiren, welches man erhält, wenn man A mit $\frac{18}{223} = 0{\cdot}0807$ multiplicirt.

Die Decke des Filters wird entfernt, damit sich der Aether verflüchtigen kann, worauf sich die Bleiverbindungen der festen Fettsäuren leicht vom Filter ablösen und vollständig in den Kolben zurückbringen lassen. Man zersetzt sie durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus, lässt die Aetherlösung verdunsten und wägt den Rückstand.

### 6. Ermittlung des Gewichtsverhältnisses von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure in einem Fette, welches sonst keine nicht flüchtigen Fettsäuren enthält.

Bestimmung des Gehaltes an Oelsäure.

Enthält ein Fett keine anderen nicht flüchtigen Fettsäuren als Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, so lässt sich der Gehalt an Oelsäure auch auf andere Art, als durch Extraction der Bleisalze mit Aether (S. 78) bestimmen, und zwar unter Zuhilfenahme der Jodzahl. Eine Trennungsmethode für Stearinsäure und Oelsäure, welche David angegeben hat, sei der Vollständigkeit halber ebenfalls angeführt, obwohl man mit derselben nur schwer genaue Resultate erhält.

Nach v. Hübl. Man ermittelt die Jodzahl des Fettes oder nach dem Vorschlage Leopold Mayer's[1]) die Jodzahl der daraus abgeschiedenen Fettsäuren. Dieselbe ist für reine Oelsäure der Theorie nach 90·07, der Versuch ergab damit gut übereinstimmend 89·8 bis 90·5. Die Jodzahl für Olëin ist 86·20.

Wurde somit für ein Fett eine Jodzahl i gefunden, so kann

[1]) Chem. Zeitung 8. 93.

man seinen Oleïngehalt O und die aus ihm gewinnbare Oelsäuremenge E in Procenten aus folgenden Formeln berechnen:

$$O = \frac{100}{86{\cdot}20}\, i \qquad E = \frac{100}{90{\cdot}07}\, i$$

oder

$$O = 1{\cdot}1601\, i \qquad E = 1{\cdot}1102\, i.$$

Ist i' die Jodzahl der freien Fettsäuren, so ist ebenso ihr Oelsäuregehalt:

$$E' = 1{\cdot}1102\, i'.$$

Nach David[1]). Die Methode beruht darauf, dass sich die festen Fettsäuren (Stearinsäure und Palmitinsäure) schwerer in einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure lösen als Oelsäure.

Die zur Trennung benutzte Flüssigkeit wird in folgender Weise bereitet:

In einen in $^1/_{10}$ ccm getheilten Cylinder gibt man 1 ccm reine Oelsäure und 3 ccm Alkohol von 95 Procent und setzt nun so lange eine Mischung von gleichen Volumen Eisessig und Wasser tropfenweise hinzu, als keine Trübung erfolgt. Man wird bei 15° C. 2·2 ccm Essigsäure zusetzen können, bei weiterem Zusatz von 0·1 ccm wird aber eine Trübung entstehen und die ganze Oelsäure, also 1 ccm oben aufschwimmen. Tritt diese Reaction bei dem Mischungsverhältnisse von 3 ccm Alkohol und 2·2 ccm Essigsäure auf Zusatz von 0·1 ccm Essigsäure nicht ein, so muss man die Verhältnisse so lange ändern, bis sie erfolgt. Ganz anders verhält sich eine alkoholische Stearinsäurelösung, indem sich dieselbe schon bei Zusatz des ersten Essigsäuretropfens zu trüben beginnt.

Man mischt nun Alkohol und Essigsäure in dem ermittelten Verhältniss (300 Alkohol, 220 Essigsäure), bringt 1 oder 2 g fein geschabte reine Stearinsäure hinein und giesst die Flüssigkeit beim Gebrauche klar vom Bodensatze ab. Oder man bewahrt die Lösung in einer Spritzflasche auf und bringt ein Stückchen Schwamm in das untere Ende des Steigrohres, um die ungelöste Stearinsäure zurückzuhalten.

Zur Ausführung der Analyse zieht man die abgewogene, fein geschabte Probe bei 15° in einem luftdicht verschlossenen Kölbchen unter öfterem Schütteln mit der Alkohol-Essigsäuremischung aus und lässt 24 Stunden bei 15° im Keller stehen. Man filtrirt ab, wobei man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt, wäscht zuerst

[1]) Compt. rendus 86. 1416.

mit demselben Gemische, dann mit kaltem Wasser, spritzt die zurückgebliebenen festen Fettsäuren in eine gewogene Schale ab und erhitzt auf dem Wasserbade. Wenn sich die Stearinsäure als klare ölige Schichte auf der Oberfläche gesammelt hat, lässt man erkalten, giesst das Wasser ab, trocknet bei 100° oder im luftleeren Raume und wägt.

Talg und Palmöl liefern ca. 95 Procente Fettsäuren. Nimmt man somit 0·95 g von der zu untersuchenden Talg- oder Palmölfettsäureprobe, so gibt das mit 100 multiplicirte Ergebniss der Wägung direkt die Ausbeute an festen Fettsäuren in Procenten an, welche die genannten Fette liefern können.

Die Probe muss natürlich mit den freien Fettsäuren vorgenommen werden, Neutralfett darf nicht vorhanden sein.

In ölsäurereichen, flüssigen Fettsäuregemengen können nach Versuchen von J. Schuster die festen und flüssigen Fettsäuren nicht in dieser Weise getrennt werden, indem dann nicht unbeträchtliche Mengen Stearinsäure in Lösung bleiben.

### Bestimmung des Palmitinsäuregehaltes.

In einem Säuregemenge, welches nur aus Palmitinsäure und Stearinsäure besteht, lässt sich unter Voraussetzung eines sehr genauen Arbeitens das Gewichtsverhältniss der beiden Säuren aus dem nach S. 95 bestimmten mittleren Moleculargewichte berechnen.

Diese Methode ist überdies noch in allen anderen Fällen verwendbar, wo zwei Säuren mit einander gemischt sind, deren Moleculargewichte nicht sehr nahe aneinander liegen.

a sei das durch Titration von mindestens 5 g der Fettsäuren gefundene mittlere Moleculargewicht, $a_1$ das Moleculargewicht der einen Säure, x der Procentgehalt der Mischung an dieser Säure, $a_2$ und y die entsprechenden Zahlen für die zweite Säure.

Es ist dann

$$x + y = 100$$

$$\frac{a_1 x}{100} + \frac{a_2 y}{100} = a$$

und daraus

$$x = 100 \frac{a - a_2}{a_1 - a_2}$$

$$y = 100 \frac{a - a_1}{a_2 - a_1} = 100 - x$$

Hat man z. B. für 5 g eines Palmitin-Stearinsäuregemenges

37·75 ccm $^1/_2$-Normallauge verbraucht und daraus das mittlere Moleculargewicht $a = 264 \cdot 9$ berechnet, so ist, weil $a_1 = 284$, $a_2 = 256$

$$x = 100 \frac{264 \cdot 9 - 256}{284 - 256} = 31 \cdot 78$$

100 Theile der Probe enthalten somit:

31·78 Theile Stearinsäure
68·22 - Palmitinsäure.

Diese im Principe sehr einfache Methode, welche zuerst von Hausamann und dann von Zulkowsky vorgeschlagen worden ist, gibt keine scharfen Resultate, indem man sich leicht durch die Rechnung überzeugt, dass eine ganz geringe Beimengung eines fremden Körpers, z. B. eines Kohlenwasserstoffes, schon bedeutende Differenzen veranlasst und dass ein Titrirfehler von nur 0·1 ccm $^1/_2$-Normallauge bei Anwendung von 5 g Substanz schon einen Fehler bis nahe an 3 Procente gibt.

Dagegen ist das Verfahren bei Gegenwart geringer Mengen Oelsäure noch zulässig, da deren Moleculargewicht (282) von dem der Stearinsäure 284 nur wenig abweicht.

Auch der Schmelzpunkt sowie der Erstarrungspunkt eines vollkommen ölsäurefreien Gemisches von Palmitinsäure und Stearinsäure gibt ein ungefähres Urtheil über dessen Zusammensetzung, wie aus der folgenden von Heintz[1]) gegebenen Tabelle hervorgeht:

| Stearinsäure in Procenten | Palmitinsäure in Procenten | Schmilzt bei | Erstarrt bei |
|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 69·2 °C. | — °C. |
| 90 | 10 | 67·2 - | 62·5 - |
| 80 | 20 | 65·3 - | 60·3 - |
| 70 | 30 | 62·9 - | 59·3 - |
| 60 | 40 | 60·3 - | 56·5 - |
| 50 | 50 | 56·6 - | 55 - |
| 40 | 60 | 56·3 - | 54·5 - |
| 32·5 | 67·5 | 55·2 - | 54 - |
| 30 | 70 | 55·1 - | 54 - |
| 20 | 80 | 57·5 - | 53·8 - |
| 10 | 90 | 60·1 - | 54·5 - |
| 0 | 100 | 62·0 - | — - |

Sind Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure mit einander gemischt, so kann man aus der Jodzahl und dem mittleren Moleculargewichte (a) die Procentgehalte an allen drei Säuren

[1]) Ann. Chem. Pharm. 92. 295.

bestimmen[1]). Bedeutet O den aus der Jodzahl berechneten Oelsäuregehalt, P und S die Procentgehalte an Palmitinsäure und Stearinsäure, so ist

$$O + P + S = 100$$

$$\frac{282\,O}{100} + \frac{256\,P}{100} + \frac{284\,S}{100} = a$$

und daraus

$$P = \frac{50\,(284 - a) - O}{14}$$

Für die Kerzenfabrikation ist das Verhältniss der festen Fettsäuren (Stearin) zu den flüssigen (Oleïn) besonders wichtig. Zur raschen Beurtheilung desselben wird eine Schmelzpunkts- oder besser noch eine Erstarrungspunktsbestimmung vorgenommen und das Resultat mit Tabellen verglichen, welche zu diesem Zwecke auf empirischem Wege ausgearbeitet worden sind und die Schmelz- oder Erstarrungspunkte für alle Verhältnisse von Stearin und Oleïn enthalten. Die für ein Fett, z. B. Talg, gefundenen Zahlen sind dabei nicht ohne Weiteres auf ein anderes, z. B. Palmöl anwendbar, weil nicht nur das Verhältniss der festen Fettsäuren zur Oelsäure, sondern auch der Stearinsäure zur Palmitinsäure variirt und ferner minimale, bei den anderen Untersuchungen zu vernachlässigende Beimengungen schon bedeutende Abweichungen in den Schmelz- und Erstarrungspunkten geben. (Vergl. Talg und Palmöl.)

### 7. Bestimmung des Glyceringehaltes.

Der Glyceringehalt eines Fettes, oder richtiger die Glycerinausbeute, welche ein Fett liefert, kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden. Die älteren gewinnen das Glycerin in Substanz in mehr oder weniger reinem Zustande aus dem Fette. Sie sind zum qualitativen Nachweise des Glycerins am besten geeignet, indem das Produkt (eventuell auch nach dem Wägen, wenn man die quantitative Bestimmung damit vereinigt) mittelst der S. 20 ff. beschriebenen Reactionen auf Glycerin geprüft werden kann. Zur quantitativen Bestimmung sind sie weniger zu empfehlen, indem sie fast stets zu niedrige Zahlen liefern, was seinen Grund zumeist in der, wenn auch geringen, Flüchtigkeit des Glycerins bei 100° hat. Die Methode von David, welche diese Fehlerquelle vermeidet, gibt eben-

---

[1]) Leopold Mayer, Chemiker Zeitung 8. 1667.

falls meist zu niedrige Glycerinausbeuten, weil die Verseifung mit Barythydrat selten vollständig ist.

Die Glycerinbestimmung durch Titriren mit Aetzkali gibt sehr gute Resultate, wenn das Fett ganz frei von wachsartigen Bestandtheilen ist. Dagegen ist das von Benedikt und Zsigmondy angegebene Verfahren in allen Fällen anwendbar und gibt befriedigende Zahlen.

a) Methoden, bei welchen das Glycerin als solches, unvermischt oder in wässriger Lösung erhalten wird.

Die erste, allen hieher gehörigen Verfahren gemeinsame Operation ist die Verseifung mit einer starken Base. Dazu sind Bleioxyd, Kalk, Baryt, Kali und Natron vorgeschlagen worden. Nach von der Becke[1]) ist die Verseifung mit Bleioxyd und Kalk nicht immer vollständig, man arbeitet am sichersten mit Aetzalkalien.

Verseifung mit Aetznatron oder Aetzkali[2]). Ca. 30 g des getrockneten und filtrirten Fettes werden mit 15 g in möglichst wenig Wasser gelösten Aetzkalis oder mit 21 g Natronlauge von $28^0$ Bé und 50 ccm Alkohol bis zur vollständigen Verseifung auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann verjagt man den Alkohol durch Eindampfen, löst die Seife in Wasser, setzt verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu und kocht gelinde, bis sich die Fettsäuren vollständig geklärt haben. Nun kann man die heisse Flüssigkeit sofort nach der Hehner'schen Methode abfiltriren oder man lässt erkalten, giesst die glycerinhaltige Lauge von den erstarrten Fettsäuren durch ein Filter ab, kocht die Fettsäuren noch einmal mit Wasser aus, lässt wieder erstarren und vereinigt die filtrirten Waschwässer mit dem ersten Filtrate.

Die glycerinhaltige Flüssigkeit wird zur Absättigung der geringen Menge überschüssiger Schwefelsäure mit aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt versetzt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand mit einem Gemisch von 3 Theilen 95-procentigen Alkohols und 1 Theil Aether ausgelaugt, filtrirt, in einer Platinschale eingedampft und so lange bei $100^0$ getrocknet, bis zwei auf einander folgende Wägungen nur mehr 3 bis 5 mg Gewichtsdifferenz geben.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 291.

[2]) Das Princip der Methode ist von Chevreul angegeben worden, über die Ausführung vergl. auch von der Becke und Mayer (Chemiker Ztg. 8. 1667).

Nach dem Wägen wird eingeäschert und das Gewicht der Schale mit der Asche von dem früher gefundenen Gewichte abgezogen. Die Differenz ist Glycerin.

Statt mit kohlensaurem Baryt neutralisiren Andere mit kohlensaurem Kali oder Natron. Es dürfte dies, wenn man keinen Ueberschuss hinzusetzt, vortheilhafter sein, weil sich der immer im geringen Ueberschusse zugesetzte kohlensaure Baryt mit dem in der Lösung reichlich vorhandenen schwefelsauren Alkali in schwefelsauren Baryt und kohlensaures Alkali umsetzt, welch letzteres den beim Eindampfen erhaltenen Rückstand sehr hygroskopisch macht, so dass die Extraction mit Alkohol-Aether weit schwerer gelingt.

Die durch das Trocknen bei 100° entstehenden Verluste an Glycerin können dadurch etwas herabgemindert werden, dass man die glycerinhaltige Lauge nur bei mässiger Wärme eindampft und zuletzt nicht bei 100°, sondern bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über Schwefelsäure trocknet.

Verseifung mit Barythydrat. Die folgende, im Principe sehr elegante, von David[1]) vorgeschlagene Glycerinbestimmung lässt sich nur bei sehr leicht verseifbaren Fetten ausführen. Mir ist es z. B. nicht gelungen, Talg auch bei genauester Einhaltung der Vorschrift mit Barythydrat vollständig zu verseifen. 100 g des Fettes werden in einer Porzellanschale von mindestens 20 cm Durchmesser geschmolzen und 65 g Barythydrat eingetragen. Dieses schmilzt im Krystallwasser und gibt Wasser ab, welches in Dampfform durch die geschmolzene Fettschichte entweicht. Man rührt mit einem Porzellanspatel so lange um, bis der grösste Theil des Wassers entwichen ist, entfernt die Lampe und übergiesst die Masse unter beständigem Rühren mit 80 ccm 85-procentigen Alkohols. Die Verseifung erfolgt sofort. Man setzt das Rühren so lange fort, bis die Masse fest geworden ist, wobei der Alkohol zum grössten Theile verdampft, fügt 1 Liter Wasser hinzu, kocht eine Stunde, giesst die Lösung von der Barytseife ab, zerreibt diese zweimal mit Wasser und vereinigt dasselbe mit der Hauptmenge der Flüssigkeit. Nun wird filtrirt, mit etwas Lackmustinctur versetzt und zur Ausfällung des Baryts so lange verdünnte Schwefelsäure zufliessen gelassen, bis die Flüssigkeit eben roth geworden ist. Man dampft auf die Hälfte ein, setzt eine ganz geringe Menge aufgeschlämmten kohlensauren

[1]) Compt. rend. 94. 1477.

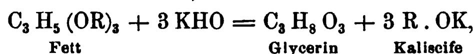
Baryts hinzu, filtrirt ab und verfährt nun zur Glycerinbestimmung wie oben, oder um die Glycerinverluste beim Abdampfen und Trocknen zu vermeiden, in folgender Weise. Man dampft auf ca. 50 ccm ein, bringt in ein 60 ccm fassendes Piknometer, spült mit Wasser nach und bestimmt das specifische Gewicht der Glycerinlösung, deren Gehalt an Glycerin sodann in Tabellen nachgesehen werden kann.

Man kann die Barytseife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegen und die abgeschiedenen Fettsäuren zu der S. 95 beschriebenen Moleculargewichtsbestimmung, ferner zur Schmelzpunktsbestimmung etc. verwenden.

b) Glycerinbestimmung durch Titration mit Aetzkali.

Diese Methode ist eine Anwendung des von Köttstorfer zur Unterscheidung der Fette vorgeschlagenen Verfahrens (S. 72).

Bei der Verseifung eines Neutralfettes mit Aetzkali sind 3 Molecüle Kalihydrat einem Molecül Glycerin aequivalent. Bezeichnet R ein beliebiges Fettsäureradical, so besteht die Gleichung:



$$\underset{\text{Fett}}{C_3H_5(OR)_3} + 3\,KHO = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + \underset{\text{Kaliseife}}{3\,R.OK},$$

somit entsprechen 168·3 g Kalihydrat 92 g Glyerin oder 1 g Kalihydrat 0·5470 g Glycerin[1]).

Die Menge Aetzkali, welche zur Zerlegung des in der filtrirten und getrockneten Probe enthaltenen Neutralfettes nothwendig ist, ermittelt man mit Hilfe der zur Ausführung der Köttstorfer'schen Probe vorräthigen alkoholischen $^1/_2$- bis $^1/_1$-Normalkalilauge.

Man bestimmt zuerst mit ca. 5 g der Probe die Anzahl a ccm Kalilauge, welche die in 1 Gramm Fett enthaltenen freien Fettsäuren zur Absättigung gebrauchen, wozu man nach S. 93 verfährt.

Dann ermittelt man je nach der Stärke der Kalilösung mit 2·5 bis 5 Gramm der Probe genau wie bei Ausführung der Köttstorferschen Methode die zur Verseifung von 1 Gramm nöthige Anzahl Cubikcentimeter Kalilauge (b). Davon sind a ccm zur Sättigung der freien Fettsäuren verbraucht worden, somit waren zur Verseifung des Neutralfettes b — a ccm nothwendig. Enthält die Kalilauge in 1 ccm n Gramm Kalihydrat, so ist die aus dem untersuchten Fett durch Verseifung darstellbare Glycerinmenge in Procenten:

$$g = 54{\cdot}70\, n\, (b - a).$$

[1]) Zulkowsky, Berliner Berichte 16. 1140. 1315.

c) Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Permanganat.

1 Molecül Glycerin liefert quantitativ genau je 1 Molecül Oxalsäure und Kohlensäure, wenn man Glycerin in stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat oxydirt:



$$C_3H_8O_3 + 3\,O_2 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3\,H_2O$$

Darauf begründet sich die Glycerinbestimmung von Benedikt und Zsigmondy[1]), deren Princip zuerst von Fox[2]) angegeben wurde.

Das Fett wird mit Kalihydrat und ganz reinem Methylalkohol verseift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmässig etwas hartes Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser bewirkt wird, zum Erstarren zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisirt mit Kalilauge und setzt noch 10 Gramm Aetzkali hinzu. Dann lässt man bei gewöhnlicher Temperatur so viel einer ca. fünfprocentigen Permanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch fein gepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit roth wird, und setzt so viel wässrige schweflige Säure hinzu, als zur vollständigen Entfärbung nothwendig ist. Man filtrirt durch ein glattes Filter von solcher Grösse, dass es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt, diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dadurch frei werdende schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt mit Chlorcalcium oder essigsaurem Kalk. Der Niederschlag enthält ausser oxalsaurem Kalk stets noch Kieselsäure und häufig auch Gyps. Man darf ihn desshalb nach dem Glühen nicht als reinen kohlensauren Kalk, beziehungsweise als Calciumoxyd ansprechen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen

---

[1]) Chemiker Zeitg. 9. 975.

[2]) ibid. 9. 66.

oxalsauren Kalkes am besten mittelst Titration, entweder mit Permanganat in saurer Lösung oder nach dem Glühen alkalimetrisch vor. Schlägt man den letzteren Weg ein, so löst man den geglühten Niederschlag in ca. $^1/_2$-Normalsalzsäure und titrirt unter Zusatz von Dimethylanilinorange als Indicator mit ca. $^1/_2$-Normalnatronlauge zurück. Der Titer der Salzsäure ist meist auf kohlensaures Natron gestellt; 106 Theile kohlensaures Natron entsprechen 92 Theilen Glycerin.

Zu diesem Verfahren ist noch folgendes zu bemerken:

Man verwendet zur Verseifung der Fette Methyl- und nicht Aethylalkohol, weil der letztere bei gewissen Concentrationen und einem bestimmten Alkaligehalte der Lösung durch Permanganat in Oxalsäure übergeführt wird. Es entstehen dadurch Fehler, die um so grösser sind, je mehr Alkohol die Seife beim Eintrocknen zurückgehalten hat. Bei wiederholtem Eindampfen unter Erneuerung des Wassers, um die letzten Reste des Alkohols zu vertreiben, würde auch ein Theil des Glycerins verloren gehen.

Die Flüssigkeit, welche zur Oxydation gelangt, enthält ausser dem Glycerin noch alle löslichen Fettsäuren, die in dem Fette enthalten waren. Diese Säuren geben aber bei der Oxydation mit Permanganat nach der oben gegebenen Vorschrift weder Oxalsäure, noch eine andere, durch Kalk in essigsaurer Lösung fällbare Säure, so dass ihre Gegenwart die Glycerinbestimmung nicht beeinflusst.

| | *a* 1 g Fett braucht mg KHO (Köttstorferische Zahl) | *b* Glycerin aus *a* berechnet | *c* Glycerin Benedikt und Zsigmondy | *d* Glycerin v. d. Becke |
|---|---|---|---|---|
| Olivenöl | 191·8—203·0 | 10·49—11·10 | 10·15<br>10·38 | 6·41 |
| Leinöl | — | — | 9·45<br>9·97 | 6·20 |
| Cocosöl | 270—275 | 14·76—14·83 | 13·3<br>14·5 | — |
| Talg | 196·5 | 10·72 | 9·94<br>9·98<br>10·21 | 7·84 |
| Kuhbutter | 227 | 12·51 | 11·59 | 10·59 |
| Japanwachs | — | — | 10·3<br>11·2 | — |
| Bienenwachs | 97—107 | — | 0·0 | — |

Die vorstehende Uebersicht enthält die Vergleichung der Resultate einiger Glycerinbestimmungen, wie sie von von der Becke durch Wägen des in Substanz dargestellten Glycerins und von Benedikt und Zsigmondy durch Oxydation mit Permanganat erhalten worden sind, mit jenen Glyceringehalten, die sich aus den Köttstorferschen Zahlen berechnen.

Die Uebereinstimmung zwischen den Köttstorfer'schen Zahlen und der Glycerinbestimmung mit Permanganat ist sehr zufriedenstellend, besonders, wenn man erwägt, dass die angeführten Köttstorfer'schen Zahlen nicht mit denselben Proben ermittelt sind, wie die Glycerinbestimmung mit Permanganat.

## 8. Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren und an Neutralfett.

### a) Qualitative Prüfung auf freie Fettsäuren.

Durch die unter c auf S. 93 beschriebene massanalytische Bestimmung der freien Fettsäuren sind die übrigen Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung derselben entbehrlich geworden. Trotzdem seien einige von ihnen der Vollständigkeit halber hier angeführt.

Die folgenden Reactionen auf einen Säuregehalt der Oele sind vornehmlich für Schmiermittel empfohlen worden.

Stark säurehaltiges Oel giebt beim Schütteln mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron eine so consistente Emulsion, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass der Inhalt ausfliesst (Rümpler)[1].

Schüttelt man 1 Volumen Oel mit 4 bis 5 Volumen 5 procentiger Natriumbicarbonatlösung und lässt einen Tag stehen, so ist säurefreies Oel in ziemlich klarer Schicht von der klaren Salzlösung abgeschieden. Bei säurehaltigem Oele ist die oberste Schicht der Flüssigkeit trübe und besteht hauptsächlich aus Oel, die mittlere milchig trübe, nach oben nicht scharf, nach unten locker und flockig abgegrenzt und besteht hauptsächlich aus Seife[2] (Hager).

Merz[3]) vergleicht Maschinenschmieröle auf folgende Weise:

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 9. 417.
[2]) ibid. 19. 117.
[3]) ibid. 17. 391.

Auf ein blank geputztes Zinkblech lässt man von jeder Probe einen Tropfen von einem dünnen Glasstabe frei herabfallen, dann legt man die Platte $1^1/_2$ Stunden auf ein Wasserbad, lässt noch mindestens eine halbe Stunde in der Kälte liegen und beobachtet sodann das Aussehen von Zink und Oel. Gutes Provenceröl mit 3·5 Burstyn'schen Säuregraden (S. 94) lässt das Zink blank und bleibt selbst unverändert.

Oele von 15—20 Graden Säuregehalt bleiben an der Oberfläche glänzend, aber das Zink verliert den Glanz und ist mit einem matten, dunklen bis schwärzlichen Staub überzogen.

Oele mit 30—60 Säuregraden bedecken sich mit einer trüben faltigen Haut und lagern auf dem Zink eine undurchsichtige, dicke, weisse, kleisterartige Schichte ab.

Nach Wiederhold[1]) übergiesst man Kupferasche mit dem zu prüfenden Oel und erwärmt mässig. Bei Gegenwart freier Fettsäuren färbt sich die Probe grün. Kupferoxyd ist zu diesem Versuche nicht so gut brauchbar, wie die Kupferasche, indem das in derselben enthaltene Kupferoxydul sich in Kupfer und Kupferoxyd zerlegt, welch letzteres unter diesen Umständen leicht in Lösung geht.

Fette, welche freie Fettsäuren enthalten, lösen Rosanilin auf und färben sich roth, während neutrale Fette auch beim Erwärmen kein Rosanilin lösen. Ist nur wenig freie Fettsäure vorhanden, so schüttelt man eine Probe des Oeles oder des auf dem Wasserbade geschmolzenen Fettes mit einigen Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von Rosanilin in absolutem Alkohol und erwärmt in einem Becherglase auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols.

### b) Gewichtsanalytische Bestimmung des Fettsäuregehaltes.

1. Nach Laugier[2]). Freie Fettsäuren sind in Alkohol leicht, Neutralfette sehr schwer löslich. Man kann daher eine rohe Trennung erreichen, wenn man 10 g Oel in einer 100 ccm-Flasche mit 50 ccm neunzigprocentigen Alkohols mischt, die anfangs milchige Flüssigkeit durch Stehenlassen bei 30° C. klären lässt, den Alkohol in ein tarirtes Schälchen abgiesst und noch einige derartige Extractionen mit Alkohol (gewöhnlich vier) vornimmt. Der Rückstand wird zur Vertreibung des Alkohols erwärmt und gewogen. Ebenso wird die

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 17. 392.

[2]) ibid. 20. 133.

Menge des Extractes bestimmt, welches aus Fettsäuren und etwas neutralem Oel, sowie aus etwa vorhandenem Glycerin besteht.

2. Dieses Verfahren[1]) gründet sich auf der Unlöslichkeit der Seifen in Aether und benutzt somit dasselbe Princip wie die Methoden zur Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile von Fetten (s. auch dort).

5 g kohlensaures Natron werden mit 10 g Oel im Mörser gemischt und mit 5 g Wasser unter öfterem Rühren eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann rührt man soviel gröblich gepulverten Bimsstein ein, dass die Masse bröcklig wird, trocknet auf dem Wasserbade, zerreibt und extrahirt mit völlig weingeistfreiem Aether, verdunstet denselben und wägt das den Rückstand bildende Neutralfett.

Der Rest kann nicht sofort als Fettsäure in Rechnung gezogen werden, weil die nicht raffinirten Oele noch 2 und mehr Procente schleimiger, färbender und harzartiger Stoffe enthalten, die durch Aether nicht extrahirt werden. Die mit Aether erschöpfte Mischung wird desshalb noch mit Weingeist extrahirt, das Filtrat zur Vertreibung des Alkohols zur Trockene eingedampft, die zurückbleibende Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Paraffin verbunden und gewogen.

Den Gewichtsverlust bilden die Bestandtheile, welche weder fettes Oel noch Fettsäuren sind.

3. Man löst einige Gramm der Probe in heissem Alkohol auf, setzt Phenolphtaleïn hinzu und neutralisirt die freie Säure genau mit verdünnter Lauge, welche man aus einer Bürette zufliessen lässt. Ist die Lauge titrirt, so kann man mit dieser gewichtsanalytischen Bestimmung zugleich die unten besprochene massanalytische der freien Säure verbinden. Die Flüssigkeit wird sodann erkalten gelassen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Petroleumäther extrahirt. Der Petroleumäther wird abdestillirt, der Rückstand getrocknet und als Neutralfett gewogen, eventuell noch durch Behandlung mit Wasser von einer kleinen Menge mit in Lösung gegangener Seife befreit.

4. Nach Sear[2]). Man löst ca. 5 g des Fettes in der Kälte in

---

[1]) Laugier l. c., Hager, Zeitschrift f. analyt. Chemie 17. 392, 19. 116, 20. 134.

[2]) Chem. News 44. 299.

100 bis 150 ccm Schwefelkohlenstoff, fügt 2·5 g fein gepulvertes Zinkoxyd hinzu, verschliesst gut und lässt 3 bis 4 Stunden unter gelegentlichem Schütteln stehen. Dann wird in einen tarirten Kolben abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade abgedunstet, getrocknet und gewogen. Der aus Neutralfett und ölsaurem Zinkoxyd bestehende Rückstand wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife mit Säure zersetzt, die wässrige Schichte von den Fettsäuren getrennt und das Zink mit kohlensaurem Kali gefällt. Man sammelt das kohlensaure Zinkoxyd, wägt es als solches oder als Zinkoxyd und rechnet daraus die Menge des oelsauren Zinkoxydes, welcher es entspricht. Zieht man dieses von dem Gewicht des Gemenges von Neutralfett und ölsaurem Zinkoxyd ab, so erhält man das Gewicht des ersteren. Addirt man die Gewichte von Neutralfett und Oelsäure und zieht die Summe von dem Gewichte des in Arbeit genommenen Oeles ab, so erhält man die Menge der freien Palmitin- und Stearinsäure.

c) Massanalytische Bestimmung des Fettsäuregehaltes.

Burstyn[1]) gab zuerst ein Verfahren an, die freie Fettsäure in flüssigen Fetten zu bestimmen, welches auf der Titration mit Natronlauge beruht. 100 ccm Oel werden mit 100 ccm Alkohol geschüttelt, 20 ccm der alkoholischen Schicht abgehoben und mit Normalnatronlauge titrirt. Dieses Verfahren beruht auf der irrigen Voraussetzung, dass den Oelen ihr ganzer Fettsäuregehalt durch Schütteln mit Alkohol leicht entzogen werden könne. Dies ist nach Versuchen von Stohmann jedoch nicht der Fall, indem dieselben ergaben, dass das Oel nach dem ersten Schütteln noch 60 Procent der freien Fettsäuren enthalten kann.

Richtige Resultate erhält man hingegen, wenn man nach dem Vorschlage von Merz[2]) das in Alkohol, Aetheralkohol oder Methylalkohol gelöste Fett mit alkoholischen oder auch mit wässrigen Laugen titrirt. Merz verwendet Curcuma als Indicator, Geissler nimmt Rosolsäure, am geeignetesten ist aber Phenolphtaleïn.

Gröger[3]) löst z. B. bei fettsäurereichen Gemengen ca. 3—5 g der Probe in 25—30 ccm Alkohol in gelinder Siedehitze auf, setzt

[1]) Dingler's Journal 217. 315.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 17. 390.

[3]) Dingler's Journal 244. 307.

einige Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung hinzu und titrirt mit alkoholischer $^1/_2$-Normalkalilauge in der Wärme. Der Endpunkt der Titration ist ganz scharf zu erkennen, indem eine Verseifung des Neutralfettes durch den zuletzt hinzugesetzten ganz geringen Ueberschuss an Alkali nicht eintritt.

Oder man löst 2 bis 3 g Fett in 20 ccm Aether, versetzt mit 10 ccm Alkohol und etwas Phenolphtaleïn- oder Rosolsäurelösung und lässt je nach dem Säuregehalt $^1/_{10}$- oder $^1/_1$-Normallauge bis zur Rothfärbung hinzufliessen (Mayer)[1]. Die wässrige Kalilauge hat vor der alkoholischen den Vortheil der Beständigkeit des Titers, welcher sich bei der alkoholischen Lösung fortwährend ändert und daher bei Beginn jeder Versuchsreihe neu gestellt werden muss; andererseits scheidet sich das Fett aus seiner alkoholischen Lösung bei Zusatz wässriger Lauge leicht aus und muss dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung gebracht werden. War die Lösung alkoholisch-ätherisch, so bilden sich zwei Schichten und die Reaction muss unter kräftigem Schütteln nach jedem neuen Zusatz von Lauge zu Ende geführt werden.

Archbutt zieht endlich durch zweimalige Destillation gereinigten Methylalkohol als Lösungsmittel der Fette vor. Auf das umständliche Verfahren von Krechel[2], welches keine Vortheile bietet, sei hier nur hingewiesen.

Alle zur Lösung angewandten Flüssigkeiten müssen vorher auf einen Säuregehalt geprüft und ein solcher nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Alkali genau neutralisirt werden.

Die Titrirung ergibt nicht, wie viel Gewichtsprocente freier Fettsäuren im Fett enthalten sind, sondern nur die Menge Alkali, welche zur Neutralisation eines bestimmten Gewichtes oder Volumens der Probe nothwendig ist. Bei Oelen begnügt man sich häufig damit und gibt dann die Anzahl ccm Normallauge an, welche 100 ccm der Probe zu ihrer Absättigung bedürfen. (Burstyn'sche Grade.)

Enthält ein Oel noch von der Reinigung her freie Mineralsäuren, so lassen sich dieselben nach Archbutt[3] bestimmen, indem man das Oel mit Wasser und etwas Methylorange schüttelt, die wässrige

---

[1]) Dingler's Journal 247. 305.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 261.

[3]) Repert. f. analyt. Chemie 4. 330.

Schichte von der öligen trennt und titrirt. Eine andere Partie titrirt man wie gewöhnlich in alkoholischer Lösung mit Phenolphtalëin, der Mehrverbrauch an Kalilauge gegen die vorhergehende Bestimmung entspricht dem Gehalte an freien Fettsäuren.

Will man die Gewichtsprocente an freien Fettsäuren erfahren, so genügt dazu nicht die Ermittelung ihres Verseifungswerthes, man muss auch ihr mittleres Moleculargewicht kennen.

### d) Bestimmung des mittleren Moleculargewichtes der Fettsäuren.[1])

1. Aus ca. 50 Gramm Fett werden nach der S. 43 gegebenen Vorschrift die freien Fettsäuren abgeschieden. Davon werden 1—5 Gramm in alkoholischer Lösung mit Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtalëin titrirt, und die auf 1 Gramm Substanz verbrauchte Anzahl ccm (c) berechnet. Die Lauge habe einen beliebigen Titer, sie sei $\frac{1}{m}$-normal. Entspricht z. B. 1 ccm der Kalilauge 0·025 Gramm kohlensauren Natrons, so ist $\frac{1}{m} = 0{\cdot}025 : 0{\cdot}053 = 0{\cdot}4717$.

c ccm der $\frac{1}{m}$-Normallauge entsprechen $\frac{c}{m}$ ccm $^1/_1$-Normallauge. Sei nun a das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren, so bedarf man zur Neutralisation von a Gramm Fettsäure 1000 ccm $^1/_1$-Normallauge, folglich verhält sich:

$$1 : \frac{c}{m} = a : 1000$$

und daraus

$$a = \frac{m \cdot 1000}{c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Für $^1/_2$-Normallauge, die man mit Vortheil anwendet, ist m = 2 und

$$a = \frac{2000}{c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

De Schepper und Geitel titriren mit einer Kalilauge, von welcher 10 ccm genau 1 Gramm Margarinsäure abzusättigen vermögen. Da das Moleculargewicht der Margarinsäure $(C_{17}H_{34}O_2) = 270$ ist, so entsprechen 10 ccm Normalkalilauge 2·7 Gramm Margarinsäure, somit ist für die von de Schepper und Geitel verwendete Lauge m = 2·7.

[1]) Hausamann, Dingler's Journal 240. 62. — Gröger ibid. 244. 303. — Yssel de Schepper und Geitel ibid. 245. 295.

Sind davon für 1 Gramm Fettsäure $\alpha$ ccm verbraucht worden, so ist das Moleculargewicht der Fettsäuren

$$a = \frac{2700}{\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Bei allen Berechnungen, zu welchen man den Werth a benutzt, muss man sich immer daran erinnern, dass derselbe nicht das mittlere Moleculargewicht sämmtlicher in dem Fett enthaltener, sondern nur das der unlöslichen Fettsäuren darstellt.

---

2. Unter der niemals ganz zutreffenden Voraussetzung, dass ein Fett keine fremden Bestandtheile und keine Glyceride der löslichen Fettsäuren enthalte, kann man, wenn das Fett keine grösseren Mengen freier Fettsäuren enthält, das mittlere Moleculargewicht auch aus der Hehner'schen Zahl berechnen.

Die Hehner'sche Zahl (S. 68) gibt die Menge von unlöslichen Fettsäuren in Procenten an, welche ein Fett zu liefern vermag.

Bezeichnet nun a wieder das Moleculargewicht der Fettsäuren, $\gamma$ die Glycerin- und $\varphi$ die Fettsäuremenge, welche 1 Theil Neutralfett liefern kann, so ist $\varphi$ offenbar ein Hundertstel der Hehnerschen Zahl.

Die allgemeine Zersetzungsgleichung der Fette ist aber:

$$\underset{\text{Fett}}{C_3H_5O_3 . R_3} + 3\,H_2O = \underset{\text{Fettsäuren}}{3\,R . OH} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3}$$

worin R ein Fettsäureradical bezeichnet.

Wir erhalten somit das Moleculargewicht des Fettes (3 a + 38), wenn wir das dreifache Moleculargewicht der Fettsäuren (3 a) zum Moleculargewicht des Glycerins (92) addiren und 3 Moleculargewichte Wasser ($3 \times 18 = 54$) abziehen. Somit geben 3 a + 38 Theile Fett 3 a Theile Fettsäuren und 92 Theile Glycerin.

Oder die aus 1 Theil Neutralfett darstellbaren Mengen von Fettsäuren und Glycerin können ausgedrückt werden durch die Formeln

$$\varphi = \frac{h}{100} = \frac{3\,a}{3\,a + 38} \qquad \gamma = \frac{92}{3\,a + 38} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Und wenn die Hehner'sche Zahl (h) bekannt ist:

$$a = \frac{38\,h}{3(100 - h)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Aus der für Talg gefundenen Hehner'schen Zahl 95·6 würde

sich z. B. das mittlere Moleculargewicht 275 berechnen, was mit der directen Moleculargewichtsbestimmung der Talgfettsäuren durch Titriren sehr gut übereinstimmt.

Das mittlere Moleculargewicht sämmtlicher, also der unlöslichen und der löslichen Fettsäuren lässt sich in folgender Weise aus der Köttstorfer'schen Zahl finden, wenn das Fett wieder frei von fremden Bestandtheilen angenommen wird und säurefrei ist. Die Köttstorfer'sche Zahl (k) gibt die Anzahl Milligramme Kalihydrat an, welche zur Verseifung von 1 Gramm Fett nothwendig sind. Nach Seite 96 sind aber zur Verseifung von 1 Molecül oder 3 a + 38 Theilen Fett, 3 Molecüle oder $3 \times 56 \cdot 1$ Theile Kalihydrat nothwendig, folglich ist:

$$1 : \frac{k}{1000} = (3\,a + 38) : 168 \cdot 3$$

und daraus

$$a = \frac{1}{3\,k}(168300 - 38\,k) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Hat man z. B. für eine Talgsorte die Köttstorfer'sche Zahl 196 gefunden, so berechnet sich daraus das mittlere Moleculargewicht sämmtlicher Fettsäuren zu 273·2.

Für eine Butter mit der Köttstorfer'schen Zahl 227 ergibt sich das Moleculargewicht 234·2.

### e) Berechnung des Gehaltes an freien Fettsäuren und Neutralfett und der bei der Verarbeitung zu erwartenden Ausbeuten an Fettsäuren und an Glycerin.

Aus den Resultaten der Titrirung der freien Fettsäure und der Moleculargewichtsbestimmung sämmtlicher Fettsäuren kann man nach einer zuerst von Hausamann[1]) angewendeten, dann von Gröger[2]), sowie von Yssel de Schepper und Geitel[3]) erweiterten Methode den Gehalt eines Fettes an Neutralfett und freien Fettsäuren, ferner die bei der Verarbeitung des Fettes zu erwartenden Ausbeuten an Fettsäuren und Glycerin berechnen. Man kann dabei auf verschiedene Arten verfahren, im Folgenden sind fünf Modificationen der Methode angeführt. Die ersten vier gehen von der Annahme aus, dass das quantitative Verhältniss der einzelnen Fettsäuren zu einander im

[1]) Dingler's Journal 240. 62.

[2]) ibid. 244. 303.

[3]) ibid. 245. 295.

Neutralfett dasselbe sei, wie in den freien Fettsäuren. Dass dies nicht ganz zutreffend ist, geht schon daraus hervor, dass bei der Verseifung eines Fettes Tristearin und Tripalmitin früher angegriffen werden als Trioleïn, somit sind die Resultate immer mit einem kleinen Fehler behaftet. Das fünfte, schwieriger auszuführende Verfahren vermeidet diese Fehlerquelle.

Für die Ermittlung der Zusammensetzung von Fetten, welche einen nur einigermassen grössern Gehalt an flüchtigen Fettsäuren enthalten, ist die Methode nicht anwendbar, (selbst wenn das Moleculargewicht sämmtlicher Fettsäuren aus der Köttstorfer'schen Zahl berechnet wird), weil hier die freien und die an Glycerin gebundenen Fettsäuren stets ganz verschieden zusammengesetzt sind.

### Erstes Verfahren.

Zur Neutralisation der freien Fettsäuren in 1 g Fett seien (nach S. 93) n ccm, zur Absättigung von 1 g der aus dem Fette abgeschiedenen Säuren c ccm $\frac{1}{m}$-Normalkalilauge (nach S. 95) verbraucht und aus letzterer Zahl das mittlere Moleculargewicht a berechnet worden.

1 ccm Normallauge sättigt $\frac{a}{1000}$ g Fettsäuren ab, somit sättigen n ccm $\frac{1}{m}$-Normallauge $\frac{na}{m \cdot 1000}$ g Fettsäuren ab. Da diese Menge in 1 g Substanz gefunden wurde, so ist der Procentgehalt an freien Fettsäuren:

$$f = \frac{na}{10 \cdot m} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

z. B. für $^1/_2$-Normalkalilauge

$$f = \frac{na}{20} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

und da nach Gleichung 1:

$$a = \frac{1000\,m}{c}$$

auch

$$f = \frac{100\,n}{c} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Betrachtet man das Fett als vollständig frei von Beimengungen, so ergibt sich die Menge des Neutralfettes (N) aus der Differenz zu 100, somit

$$N = 100 - \frac{100\,n}{c} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

N Procente Fett geben aber nach Gleichung 4 bei der Verseifung folgende Mengen von Fettsäuren ($f_1$) und Glycerin (G) in Procenten:

$$f_1 = \varphi N = \frac{3a}{3a + 38} N \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

$$G = \gamma N = \frac{92}{3a + 38} N \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

Durch die letztere Formel wird zugleich die Gesammtglycerinausbeute, welche das Fett zu liefern vermag, ausgedrückt.

Die Gesammtausbeute an Fettsäuren (F) setzt sich aus f und $f_1$ zusammen, somit

$$F = f + f_1 \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

Es ist wohl nicht ganz überflüssig, zu bemerken, dass F die auf anderem Wege bestimmte Hehner'sche Zahl ist, und dass auch G nach S. 88 leicht direct bestimmt werden kann.

In der folgenden, von de Schepper und Geitel herrührenden Tabelle sind die Moleculargewichte der Fettsäuren und ihrer Triglyceride angegeben, und daraus die Ausbeuten an Fettsäuren (f) und Glycerin (G) berechnet, welche je 100 Theile der Glyceride liefern. *α* ist die Anzahl $^1/_{10}$ ccm-Kalilauge (10 ccm = 1 g Margarinsäure), welche zur Absättigung von 1 g der Fettsäure nothwendig sind.

| Fettsäuren | Formel | Moleculargewichte der Fettsäuren | Moleculargewichte der Triglyceride | f | g | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Stearinsäure | $C_{18}H_{36}O_2$ | 284 | 890 | 95·73 | 10·337 | 95·07 |
| Oelsäure | $C_{18}H_{34}O_2$ | 282 | 884 | 95·70 | 10·408 | 95·74 |
| Margarinsäure | $C_{17}H_{34}O_2$ | 270 | 848 | 95·52 | 10·850 | 100·00 |
| Palmitinsäure | $C_{16}H_{32}O_2$ | 256 | 806 | 95·28 | 11·415 | 105·47 |
| Myristinsäure | $C_{14}H_{28}O_2$ | 228 | 722 | 94·47 | 12·742 | 114·03 |
| Laurinsäure | $C_{12}H_{24}O_2$ | 200 | 638 | 94·04 | 14·420 | 135·00 |
| Caprinsäure | $C_{10}H_{20}O_2$ | 172 | 594 | 93·14 | 15·480 | 156·99 |
| Capronsäure | $C_6H_{12}O_2$ | 116 | 386 | 90·16 | 23·830 | 232·7 |
| Buttersäure | $C_4H_8O_2$ | 88 | 302 | 87·41 | 30·464 | 306·8 |

**Zweites Verfahren.**

Wenn das Fettgemenge nur wenig Neutralfett enthält, so kann man, nachdem man n wie oben bestimmt hat, das Moleculargewicht a der freien Fettsäuren unter Vernachlässigung des geringen Glyceringehaltes direct ermitteln und die gefundenen Werthe in die

Gleichungen 7, 11 und 12 einsetzen. Ca. 5 g der Probe werden nach der Köttstorfer'schen Methode titrirt, und daraus die Anzahl ccm $^1/_2$-Normalkalilauge (c) berechnet, welche zur Verseifung von 1 g Fett nöthig ist. Da man, wie erwähnt, bei dieser Titrirung den Glyceringehalt vernachlässigt und somit die Probe als aus Fettsäuren allein zusammengesetzt betrachtet, so findet man a aus Gleichung 2:

$$a = \frac{2000}{c}$$

### Drittes Verfahren.

Die Bestimmung des Neutralfett- und Fettsäuregehaltes lässt sich, wie aus den Formeln 9 und 10 hervorgeht, auch mit einer Kalilauge vornehmen, deren Titer man nicht kennt, da es nur auf das Verhältniss von n und c ankommt. Man bedarf dazu nur einer alkoholischen oder wässrigen Kalilösung, die etwa 30 Gramm Kalihydrat im Liter enthält und einer ca. $^1/_2$-normalen Schwefelsäurelösung, deren Titer ebenfalls nicht bekannt zu sein braucht; nur das Verhältniss der beiden Lösungen zu einander muss festgestellt werden.

Bei Gegenwart von wenig Neutralfett ermittelt man c wieder unter Vernachlässigung des geringen Glyceringehaltes wie oben nach der Köttstorfer'schen Methode.

### Viertes Verfahren.

Hat man es mit einem Fette zu thun, dessen Zusammensetzung im säurefreien Zustande genau bekannt ist, so kann man nach Gröger auch das Abwägen der Fettprobe umgehen.

Es sei z. B. zu constatiren, wie weit bei einer fabriksmässigen Verseifung die Zerlegung eines Talgs in Fettsäuren und Glycerin bereits vorgeschritten sei.

Man ermittelt mit einer nicht abgewogenen Probe von ungefähr 6—10 Gramm wie gewöhnlich die zur Absättigung der freien Säure und die zur vollständigen Verseifung nöthige Anzahl von Cubikcentimetern nicht titrirter Kalilauge; die erhaltenen Werthe seien wieder mit n und c bezeichnet. Die Gesammtausbeute an Fettsäuren, welche neutraler Talg zu liefern vermag, sei ein für allemal zu 95·6 Procenten gefunden worden, und zwar mit Hilfe der Hehner-schen Methode oder durch massanalytische Bestimmung nach S. 98.

Es ist dann leicht verständlich, dass

$$N : f = \frac{100}{95{\cdot}6} c : n$$

$$N : N + f = \frac{100}{95{\cdot}6} c : n + \frac{100}{95{\cdot}6} c$$

und da $N + f = 100$ und $100 : 95{\cdot}6 = 1{\cdot}046$

$$N = \frac{104{\cdot}6\, c}{n + 1{\cdot}046\, c}$$

### Fünftes Verfahren.

Zur Bestimmung beliebiger Fettsäuren neben einem Neutralfett, also auch solcher, welche den im Neutralfett enthaltenen nicht gleich zusammengesetzt sind, verfährt Gröger[1]) in folgender Weise:

4—8 Gramm der Probe werden in einem Kölbchen von ca. 300 ccm Inhalt mit 50 ccm ca. 96-procentigen Weingeists unter gelindem Sieden gelöst und nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischem Normalalkali titrirt, dann versetzt man mit 150 ccm Wasser, wobei sich die Neutralfette fast vollständig ausscheiden. Man schüttelt wiederholt mit 60 bis 100 ccm Aether aus, pipettirt den grössten Theil der Seifenschicht aus dem Kölbchen heraus, verdünnt stark mit Wasser, kocht bis der Aether und Alkohol vollständig vertrieben sind und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden mit siedendem Wasser, welches man jedesmal mittelst eines Hebers abzieht, bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Dann lässt man erkalten. Erstarren die Fettsäuren zu einem Kuchen, so hebt man denselben ab, ohne die an den Wänden hängen bleibenden Theile zu beachten, bleiben die Fettsäuren flüssig, so pipettirt man sie zum grössten Theile ab und bestimmt nun ihr Moleculargewicht durch Titration. Aus diesem und der anfangs ermittelten Anzahl Cubikcentimeter Normallauge, welche die in der ursprünglichen Probe enthaltenen freien Säuren zur Absättigung bedürfen, lässt sich nun der Gehalt an freien Fettsäuren berechnen.

Diese Methode kann zweckmässig mit der unter 3 S. 92 beschriebenen verbunden werden.

---

[1]) Dingler's Journal 244. 308.

## VIII.

## Nachweis und quantitative Bestimmung solcher fremder Beimengungen, welche in der Fettsubstanz gelöst oder mit ihr zusammengeschmolzen sind.

---

Wenn man von den Verunreinigungen absieht, welche durch die vorbereitenden Operationen des Filtrirens und Trocknens leicht entfernt werden können, so bleiben als mögliche Beimengungen der Fettsubstanz selbst vornehmlich Paraffin und Mineralöle, Theeröle, Harzöle, Harz und Wachsarten übrig.

Von allen diesen Materialien ist nur das Harz vollkommen verseifbar, die Wachsarten sind es nur theilweise, indem sie beträchtliche Mengen unverseifbarer Alkohole liefern, Harzöle enthalten nur geringe Mengen verseifbarer Harzsäuren, wogegen Paraffin, Mineralöle und gereinigte Theeröle vollständig unverseifbar sind.

Einige natürliche Fette enthalten ferner selbst schon geringe Mengen unverseifbarer Substanz, in Form von Kohlenwasserstoffen oder häufiger von Cholesterin.

Eine Vorprüfung durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Versetzen mit Ammoniak lässt leicht erkennen, ob unverseifbare Substanzen vorhanden sind. Entsteht eine Trübung, und fällt somit die Probe positiv aus, so beginnt man die Untersuchung damit, dass man die Menge des Unverseifbaren der Quantität nach bestimmt.

### I. Bestimmung des Gehaltes an unverseifbarer Substanz.

#### I. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Bei allen gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des unverseifbaren Theiles wird die Masse zuerst dem Verseifungsprocesse unterworfen. Sehr schwer verseifbare Fette können dazu zuerst mit

einem leicht verseifbaren zusammengeschmolzen werden. So vereinigt Rödiger selbst schon die auf einen Paraffinzusatz zu prüfenden Talgproben vor der Verseifung mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Cocosöl.

a) Methoden, bei welchen die Substanz verseift und das unverseifte Oel oder Paraffin direct gewogen wird.

Verseift man ein mit Mineralölen oder anderen Kohlenwasserstoffen gemischtes Fett in gewöhnlicher Weise, verdünnt mit Wasser und verjagt den Alkohol unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers durch Erwärmen, so scheidet sich der grösste Theil der Beimengungen an der Oberfläche aus und kann gewogen werden. Ein nicht unbedeutender Theil bleibt aber in der meist milchig trüben Flüssigkeit gelöst und entzieht sich somit der Bestimmung. Die folgenden Methoden geben somit stets zu niedrige Resultate.

E. Geissler[1]) verseift in einem Kolben mit langem Halse, fügt Wasser hinzu, und lässt in der Wärme stehen, bis sich das Unverseifte im Halse gesammelt hat, hebt es ab, spült die letzten Reste mit Aether heraus, giesst denselben zur Hauptmasse, verdunstet den Aether und wägt den Rückstand.

Dalican prüft fette Oele in der Weise, dass er 50 Gramm derselben in einem 250—300 ccm fassenden Kolben auf 90° erhitzt, 40 Gramm Alkohol, in welchem 40 Gramm Aetznatron gelöst sind, zugibt und 40 Minuten kocht, dann zur siedenden Masse vorsichtig 150 ccm Wasser hinzufügt, 50 Minuten kocht und in einen Scheidetrichter bringt. Wenn sich die Schichten getrennt haben, wird die Seifenlösung abgezogen und das Oel abgegossen und gewogen.

b) Methoden, bei welchen die Seifenlösung mit Aether, Benzin oder Petroleumäther extrahirt wird.

Man begeht einen weit geringeren Fehler, als bei den unter a) beschriebenen Methoden, wenn man die Seifenlösung mit Aether, Benzin oder Petroleumäther extrahirt.

Die Extraction geschieht entweder durch mehrmaliges Ausschütteln und Trennen der Schichten mittelst des Scheidetrichters oder in vielen Fällen recht zweckmässig mit einem der beiden folgenden Extractionsapparate.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 114.

Figur 12 stellt den von H. Schwarz construirten Apparat dar[1]).

Die z. B. mit Aether zu extrahirende Flüssigkeit wird in das Gefäss B gebracht und so weit mit Wasser (eventuell Alkohol oder Glycerin, s. unten) verdünnt, dass sie bis nahe an den Hals, aber nicht

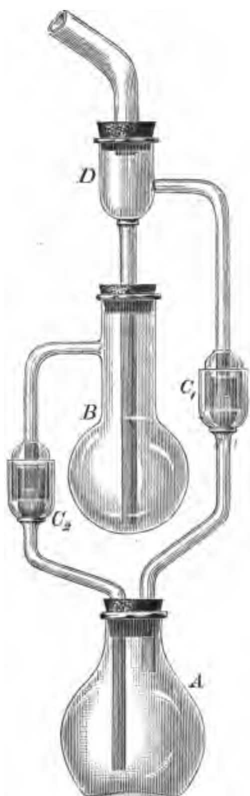


Fig. 12.



Fig. 13.

höher reicht. Der Kolben A steht auf einem geheizten Wasserbade, er enthält eine hinreichende Menge des Extractionsmittels. $C_1$ und $C_2$ sind Quecksilberverschlüsse. Der sonst aus der Zeichnung leicht verständliche Apparat wird mittelst des in D eingesetzten Vorstosses mit

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 368. Vorräthig bei Greiner & Friedrichs in Stützerbach.

einem Rückflusskühler verbunden. Die Aetherdämpfe gelangen durch $C_1$ nach D und in den Kühler und werden dort condensirt. Man erwärmt so stark, dass ein dünner constanter Strahl Aether nach D fliesst. Derselbe füllt bald das ganze Rohr D an, wird endlich durch den hydrostatischen Druck zum unteren Ende desselben heraus getrieben, steigt dann in Tropfenform durch die zu extrahirende Lösung in B auf, und sammelt sich im Halse des Kolbens an, um endlich continuirlich durch $C_2$ nach A zurückzufliessen. Die Extraction dauert einige Stunden, sie ist meist beendet, wenn die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist.

Dann nimmt man den Kolben A ab, verdunstet den Aether und wägt den Rückstand.

Neumann[1]) hat dem Apparate eine etwas andere Form gegeben, um die, übrigens wenig störenden, Quecksilberverschlüsse zu umgehen.

Das im Kolben B (Fig. 13) enthaltene Extractionsmittel, z. B. Aether, wird mittelst des constanten, durch das Rohr a mit Dampf geheizten Wasserbades ins Sieden gebracht. Der Dampf tritt durch das Rohr c in die zu extrahirende Lösung, über welcher sich die Aetherschicht ansammelt. Verdunstender Aether wird durch den Kühler E verflüssigt und fliesst wieder zurück. Ist die Aetherschicht über die Biegung des Rohres f gestiegen, so wirkt dieses als Heber und führt sie in den Kolben B zurück. Der Scheidetrichter g dient zum Zulassen der Flüssigkeit, die nach der Extraction durch h abgelassen werden kann. Zur Vereinfachung des Apparates können übrigens g und h und damit auch die beiden unteren Tubulaturen von D ganz weggelassen werden.

Zur Dichtung der Korke (Gummistopfen sind natürlich ausgeschlossen) verwendet Neumann Chromgelatine. 4 Theile Gelatine werden in 52 Theilen kochenden Wassers gelöst, filtrirt und mit 1 Theil Ammoniumbichromat versetzt. Die zu dichtenden Stellen des Apparates werden mit dieser Lösung bestrichen und dann zwei Tage dem Lichte ausgesetzt.

Zur Wahl des Extractionsmittels ist zu bemerken, dass Petroleumäther und Benzin dem Aether vorzuziehen sind, weil der letztere der wässrigen Lösung grössere Mengen Seife entzieht als die ersteren. Die Löslichkeit von Seifen in Aether und selbst in Petroleumäther und Benzin wird durch die Anwesenheit von Mineral-

---

[1]) Berliner Berichte 18. 3061.

ölen etc. gesteigert, so dass es sich bei ganz genauen Untersuchungen empfiehlt, das Extract, also den nach dem Verdunsten des Benzins oder Petroleumäthers verbleibenden Rückstand, mit warmem Wasser zu schütteln und das ungelöst Gebliebene durch neuerliches Ausschütteln oder Extrahiren zu sammeln[1]).

Es kommt häufig vor, dass sich die Schichten nach dem Ausschütteln oder beim Extrahiren gar nicht oder nur sehr langsam von einander trennen, um dies zu bewirken, setzt man der Flüssigkeit bei der Extraction mit Aether am besten Glycerin, bei Anwendung von Petroleumäther ca. 50 Procent Alkohol zu.

Der zu diesem Zwecke verwendete Petroleumäther und ebenso das Benzin sollen keine über 85° C. flüchtigen Antheile enthalten.

Von den Vorschriften zur Ausführung dieser Methode seien speciell die von Allen und Thomson und von Nitsche angeführt.

Allen und Thomson[2]) dampfen 5 g Oel in einer Schale mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge (80 g Aetznatron im Liter) bis zum Festwerden ein, versetzen mit 50 ccm heissem Wasser, um die Seife zu lösen, bringen in einen Scheidetrichter von ca. 200 ccm Inhalt, spülen mit 20 bis 30 ccm Wasser nach, lassen erkalten und schütteln mit 30 bis 50 ccm Aether aus. Die Trennung der beiden Schichten wird durch Zusatz von etwas Alkohol beschleunigt, dann lassen sie die Seifenlauge abfliessen, schütteln sie noch 2 bis 3 mal mit frischem Aether aus, waschen die vereinigten Auszüge mit etwas Wasser, destilliren den Aether endlich ab und wägen den Rückstand.

Nitsche[3]) verseift 10 g Fett mit 7 g Aetznatron von 38° Bé und 30 g 90- bis 96-procentigem Alkohol, setzt sodann 40 g Glycerin von 28° Bé hinzu und schüttelt mit 100 ccm Benzin aus.

### c) Methoden, bei welchen die trockene Seife mit Petroleumäther extrahirt wird.

Zur Extraction trockener Seifen verwendet man nur Petroleumäther, weil Aether dabei noch grössere Mengen Seife lösen würde, als beim Ausschütteln wässriger Seifenlösungen.

Allen und Thomson haben in dieser Weise den unverseifbaren Theil verschiedener Fette genau bestimmt (s. S. 28 und 37). Ihr Verfahren ist das folgende:

---

[1]) Vergl. z. B. Rödiger, Chemiker Ztg. 6. 118.

[2]) Chem. News 43. 267.

[3]) Dingler's Journal 251. 335.

10 g Substanz werden in einer Abdampfschale von 5 Zoll Durchmesser mit 50 ccm achtprocentiger alkoholischer Natronlauge unter beständigem Umrühren bis zum beginnenden Schäumen schwach gekocht, mit 15 ccm Methylalkohol versetzt und bis zur Lösung der Seife weiter erhitzt. Man fügt unter Umrühren in kleinen Partien 5 g Natriumbicarbonat und zuletzt 50 bis 70 g geglühten reinen Sand hinzu, trocknet 20 Minuten im Wasserbade und extrahirt im Soxleth'schen Apparate mit einem Petroleumäther, welcher vollständig unter 80° C. flüchtig ist. Man destillirt denselben zuletzt ab und wägt den Rückstand.

Das Extract darf beim Verbrennen nur Spuren von Asche hinterlassen, ein Beweis, dass keine Seife in Lösung gegangen ist. Diese Methode ist für unvermischte thierische und vegetabilische Oele sehr gut brauchbar, gibt jedoch schlechte Resultate, wenn Fette mit Mineralölen oder Harzölen gemischt sind, weil dann auch ein Theil der Seifen in den Petroleumäther geht. Für solche Fälle ist das oben beschriebene Verfahren derselben Autoren vorzuziehen.

Donath[1]) wandelt in einem für die Bestimmung von Paraffin in Stearinkerzen ausgearbeiteten Verfahren die Alkaliseifen vor der Extraction zuerst in Kalkseifen (besser in Barytseifen) um.

6 g Substanz werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Chlorcalium (Chlorbaryum) gefällt. Wenn die Anwesenheit von viel Paraffin vermuthet wird, so setzt man vorher etwas Natriumcarbonat hinzu, um den Niederschlag durch mitgefällten kohlensauren Kalk pulveriger zu machen. Die Kalkseife, welche das Paraffin vollständig mitnimmt, wird auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, was ohne jeden Verlust an Paraffin geschehen kann, bei 100° C. getrocknet, fein gepulvert und im Soxleth'schen Apparate mit Petroleumäther extrahirt. Der Fehler übersteigt nicht 0·3% vom zugesetzten Paraffin.

## II. Massanalytische Methoden.

Nach Lacombe[2]). Die Frage, ob ein bekanntes Fett mit unverseifbaren Substanzen versetzt sei, lässt sich mit Hilfe der Verseifungszahl entscheiden. Es sei die Verseifungszahl der Probe nach Köttstorfer gleich $a_1$, die eines notorisch reinen Oeles grösser als $a_1$

[1]) Dingler's Journal 208. 305.

[2]) Jacobsen, Repertorium 1884. I. 243.

und zwar gleich a gefunden, so ist einleuchtend, dass der Procentgehalt an unverseifbaren Substanzen gleich ist:

$$U = 100 - \frac{100\,a_1}{a}$$

Die Methode ist bei Gegenwart von Wachsarten nicht anwendbar.

Lacombe zieht vor, nicht das Fett direct, sondern die daraus dargestellten Fettsäuren zu titriren. Die Abscheidung der freien Fettsäuren geschieht besser als nach der umständlichen Vorschrift von Lacombe nach Hehner (S. 68) oder Yssel de Schepper und Geitel (S. 43), die Titrirung in alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn als Indicator. Dann wird in gleicher Weise ein notorisch reines Oel zerlegt und titrirt. Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Kalilauge ist dem Fettgehalt proportional, der Titer der Lauge braucht nicht bekannt zu sein.

Nach Nitsche. Schon vor Lacombe hat Nitsche[1]) ein ganz ähnliches Verfahren angegeben, welches zwar etwas umständlicher, jedoch einer weit umfassenderen Anwendung fähig ist, da es die Kenntniss der Natur des mit Kohlenwasserstoffen versetzten Fettes nicht voraussetzt.

Nitsche gewinnt durch Verseifung, Zersetzung mit Säuren etc. in gewöhnlicher Weise das Gemenge der Fettsäuren und der unverseifbaren Bestandtheile aus 10 g Fett und ermittelt dafür die Verseifungszahl.

Um die Verseifungszahl der von den Kohlenwasserstoffen getrennten Fettsäuren zu erhalten, werden weitere 10 g Fett nach S. 106 verseift, wie dort mit Benzin extrahirt, die Fettsäuren aus der glycerinhaltigen Lösung durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Kochen abgeschieden und endlich tirirt. Die Berechnung bleibt dieselbe wie oben. Statt der Verseifungszahlen kann man auch hier die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge einsetzen, die nicht titrirt zu sein braucht.

## 2. Nachweis kleiner Fettmengen in Mineralölen.

Zum Nachweise und zur Bestimmung geringer Mengen fetten Oeles in Mineralölen können die unter 1) beschriebenen Methoden benutzt werden, indem man zur Controle aus den nach der Extraction mit Petroleumäther etc. erhaltenen Seifenlösungen oder trockenen

[1]) Dingler's Journal 251. 335.

Rückständen die Fettsäuren leicht abscheiden und wägen, eventuell mit Hilfe einer Moleculargewichtsbestimmung auch wieder auf Fett (Triglyceride) zurückrechnen kann.

Zum qualitativen Nachweise geringer Mengen von Fett und auch zur quantitativen Bestimmung eignet sich ferner die S. 88 beschriebene Glycerinbestimmungsmethode, zu welcher man je nach dem vermutheten Fettgehalt 5 bis 20 Gramm der Probe verwendet. Die mit 10 multiplicirte Glycerinausbeute gibt annähernd den Gehalt an fettem Oel.

Zum qualitativen Nachweise von fettem Oele in Mineralöl, verfährt Lux[1]) in folgender Weise:

Vorversuch: 5 ccm des Oeles werden mit einem Stückchen Natronhydrat über der Flamme bis zum Sieden erhitzt und 1 bis 2 Minuten darin erhalten. Bei Gegenwart grösserer Mengen fetten Oeles (10 Procente und mehr) tritt ein brenzlicher Geruch auf und die Flüssigkeit erstarrt in der Regel schon bei geringer Abkühlung. War das Resultat negativ, so verfährt man wie folgt:

Nachweis geringer Mengen bis zu 2 Procent herab: Man nimmt zwei mittelgrosse Bechergläser, von denen das eine sich derart in das andere schieben lässt, dass die beiden Böden etwa 1 bis 2 cm von einander abstehen. Man bringt sodann in das weitere so viel geschmolzenes Paraffin, dass es, wenn man das engere Glas einsetzt, in dem zwischen den Seitenwandungen befindlichen engen ringförmigen Raum etwas über der halben Höhe steht. Auch das innere Glas wird mit Paraffin gefüllt und zwar so weit, dass sich das innere und äussere Niveau annähernd in gleicher Höhe befinden. In diesem Bade, welches auf einer constanten Temperatur von 200 bis 210° C. erhalten wird, werden zwei Reagenscylinder erhitzt, welche mit einigen Cubikcentimetern der Probe beschickt sind. In den einen bringt man einige Natriumschnitzelchen, in den andern ein Stängelchen Natronhydrat, so dass es etwa 1 Centimeter hoch mit Oel überdeckt ist. Nach 15 Minuten nimmt man die Probirröhren heraus, wischt das anhängende Paraffin ab und lässt abkühlen. Enthält die Probe auch nur 2 Procente fettes Oel, so erstarrt das Oel dabei in dem einen oder anderen Röhrchen, in der Regel aber in beiden, zu einer mehr oder minder zähen Gallerte. Man kann

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 357.

alsdann die Reagenscylinder umkehren, ohne dass etwas herausläuft, und nur bei starkem Aufschlagen lösen sich zusammenhängende Theile der gelatinirten Masse ab.

## 3. Untersuchung der unverseifbaren Bestandtheile.

Die aus Fettgemengen extrahirten unverseifbaren Substanzen können flüssig oder fest sein.

Sind sie flüssig, so können sie aus Mineralölen, Theerölen oder Harzölen, oder aus einem Gemenge derselben bestehen.

Sind die unverseifbaren Substanzen fest, so ist vornehmlich auf Paraffin und Ceresin (selten auf andere Kohlenwasserstoffe), auf feste Fettalkohole und auf Cholesterin und Isocholesterin Rücksicht zu nehmen.

### A. Flüssige unverseifbare Bestandtheile der Fette.

Unverseifbare Oele kommen mit fettem Oel gemischt häufig als Maschinenschmieröle in den Handel.

Mineralöle. Von Mineralölen kommen die bei 250 bis 300° siedenden Antheile des Rohpetroleums, der Schieferöle etc. mit dem specifischen Gewichte 0·855 bis 0·900 als Vulcanöl, Lubricatingöl, ferner die von 250 bis 350° siedenden Vaselinöle vom specifischen Gewicht 0·900 bis 0·930 zur Verwendung. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach bestehen sie fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Olefinreihe.

Theeröle. Das bei der Destillation des Steinkohlentheeres erhaltene Schweröl, welches etwa bei 240° C. zu sieden beginnt und die bis zu 350° C. übergehenden Antheile umfasst, wird, nachdem es durch Behandlung mit Natronlauge von den sauren Bestandtheilen befreit ist, zuweilen als Zusatz zu Schmierölen benutzt.

Sein specifisches Gewicht ist stets grösser als 1, indem alle über 210° siedenden Fractionen des Steinkohlentheers, die „schweren Oele“, in Wasser untersinken. Es besteht aus flüssigen Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, in welchen noch geringe Mengen fester Kohlenwasserstoffe wie Naphtalin, Anthracen, Paraffin etc. gelöst sind.

Harzöl. Bei der Destillation des Colophoniums erhält man neben Gasen und Kohle eine Flüssigkeit, die man durch neuerliche Destillation in zwei Antheile, den leichter flüchtigen, dünnflüssigen Harzspiritus und das dickflüssige, fluorescirende Harzöl trennt.

Das specifische Gewicht des Harzöles liegt bei 0·96 bis 0·99, es ist somit schwerer als Mineralöl, leichter als Theeröl. Es besteht nicht ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen, sondern enthält auch geringe Mengen von Harzsäuren und andern sauerstoffhaltigen Körpern. Nach Allen und Thomson sind 1·28 Theile des Harzöles verseifbar. Um die verseifbaren Antheile zu isoliren, verfährt man wie bei der Untersuchung der Fette. Man verseift z. B. mit alkoholischer Natronlauge, dampft bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols ein, verdünnt mit Wasser und kocht eine halbe Stunde lang, um das unverseifte Oel an der Oberfläche anzusammeln. Dann zieht man die wässrige Schichte ab, filtrirt und versetzt mit Salzsäure, worauf sich die Harzsäuren in braunen, zähen, harzig riechenden Tropfen abscheiden[1]).

Unterscheidung von Mineralöl, Theeröl und Harzöl.

Die specifischen Gewichte der drei Oele sind so verschieden, dass sie allein schon eine Unterscheidung ermöglichen:

| | |
|---|---|
| Schwere Mineralöle | 0·850—0·920 |
| Harzöle | 0·960—0·990 |
| Theeröle | Ueber 1·010 |

Die Gegenwart von Harzöl lässt sich noch in folgender Weise erkennen:

1. Beim Vermischen von 10 bis 12 Tropfen Harzöl mit 1 Tropfen wasserfreiem Zinnchlorid erhält man nach Renard eine prachtvolle Purpurfärbung. Nach Allen[2]) ist die Anwendung von Zinnbromid bequemer, weil man sich dasselbe rasch selbst darstellen kann. Man schüttelt Brom, um es zu entwässern, in einem kleinen Scheidetrichter mit englischer Schwefelsäure und lässt es tropfenweise auf Zinnspähne fliessen, die in einer gut gekühlten Flasche liegen.

2. Bei der Elaïdinprobe gibt Harzöl eine schöne dunkelrothe klare Flüssigkeit, Mineralöl bleibt unverändert (Hager)[3]).

3. Auch die Jodzahl gibt nach Valenta[4]) einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung von Harzölen und Mineralölen, jedoch nur, wenn Theeröle ausgeschlossen sind. Die Jodzahl der Mineralöle übersteigt

[1]) Remont, Zeitschrift f. analyt. Chemie 20. 467.
[2]) Moniteur scientif. 14. 724.
[3]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 115.
[4]) Dingler's Journal 253. 420.

in den seltensten Fällen 14, bei den Harzölen liegt sie zwischen 43 und 48. Demski und Morawski fanden ausnahmsweise, und zwar bei einem schwedischen Schieferöle, die Jodzahl 21·4.

4. Valenta weist ferner auf den Unterschied hin, der zwischen der Löslichkeit der Mineralöle und Harzöle in Eisessig bei 50° C. besteht, indem 100 Gramm desselben nur 2·6 bis 6·5 Gramm verschiedener Mineralöle, jedoch 16·9 Gramm Harzöl zu lösen vermögen. Oder auf Volumtheile Eisessig bezogen: 10 ccm Eisessig lösen 0·2833 bis 0·6849 Gramm Mineralöl und 1·7788 Gramm Harzöl. Zur Ausführung dieser Probe werden 2 ccm des zu prüfenden Oeles mit 10 ccm Eisessig versetzt und in einem mit Kork lose verschlossenen Probirröhrchen 5 Minuten im Wasserbade unter Umschütteln auf 50° erwärmt. Dann filtrirt man durch ein mit Eisessig angefeuchtetes Filter bei derselben Temperatur ab und fängt den mittleren Theil des Filtrates auf. Eine gewogene Menge dieser Lösung wird hierauf mit einer auf den angewendeten Eisessig gestellten Natronlauge titrirt und das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Eisessigs berechnet. Der Gewichtsunterschied zwischen Lösung und Eisessig gibt den Oelgehalt.

5. Harzöl ist in jedem Verhältnisse mit Aceton mischbar, Mineralöle sind erst im Mehrfachen ihres Volumens löslich. Löst sich ein Oel im gleichen Volumen Aceton, so liegt Harzöl oder ein mit wenig Mineralöl versetztes Harzöl vor, bleibt ein Theil ungelöst, so besteht die Probe aus Mineralöl oder aus mit wenig Harzöl versetztem Mineralöl[1]).

6. Harzöl dreht die Polarisationsebene nach rechts. Valenta untersuchte die Harzöle im Mitscherlichschen Polarisationsapparate. Stark gefärbte Oele wurden zuerst mit Blutlaugensatz (kohlige Rückstände von der Blutlaugensalzfabrikation) behandelt, sodann filtrirt und mit optisch inactiven Lösungsmitteln passend verdünnt. Dabei zeigten die Harzöle bei 100 mm Rohrlänge ein Drehungsvermögen von 30 bis 40°. Demski und Morawski fanden die Drehung käuflicher Harzöle immer um 50° herum. Dagegen lenkten Mineralöle den polarisirten Strahl nicht ab, nur bei einer Probe wurde die ganz geringe Rechtsdrehung von 1·2° wahrgenommen.

Zur Unterscheidung von Theerölen und Mineralölen reicht

[1]) Morawski und Demski, Dingler's Journal 258. 39.

die Bestimmung des specifischen Gewichtes vollständig aus. In Gemischen kann man Theeröl mit Hilfe von Salpetersäure entdecken[1]), indem reines Mineralöl beim Behandeln mit Salpetersäure von 1·45 spec. Gewicht nur eine sehr schwache Temperaturerhöhung gibt, während theerölhaltiges sich stark erwärmt. Man stellt zuerst eine Vorprüfung an, ob eine sehr starke Reaction eintritt, da sich danach die Grösse des Apparates richtet. Ist dies nicht der Fall, so bringt man 7·5 ccm der Probe in ein bis 20 ccm graduirtes Rohr, bringt auf 15° C., giesst 7·5 ccm Salpetersäure von derselben Temperatur hinzu, verschliesst mit einem Korkstopfen, der mit einem Thermometer versehen ist, und schüttelt stark. Um besser ablesen zu können, bedient man sich hierzu eines Thermometers, dessen Nullpunkt ziemlich weit von der Kugel entfernt ist. Ist eine starke Reaction durch die Vorprüfung erkannt, so muss man ein grösseres dickwandiges Gläschen (keinen dünnwandigen Kolben!) statt des Röhrchens anwenden, den Korkstopfen doppelt durchbohren und in die zweite Oeffnung ein offenes Glasröhrchen einsetzen, welches man während des Schüttelns mit dem Finger verschliesst.

Zweckmässiger dürfte es sein, den Versuch in ähnlicher Weise, jedoch mit geringeren Quantitäten der Probe durchzuführen, wie die Prüfung der fetten Oele mit Schwefelsäure nach Maumené (s. dort).

Eine Methode zur quantitativen Untersuchung einer Mischung von Harzöl und Paraffinöl ist von Demski und Morawski auf die verschiedene Löslichkeit der Mischungen in Aceton begründet worden. Da aber die verschiedenen Mineralöle bei gleichen Harzölzusätzen verschiedene Löslichkeit zeigen, so ist dieses Verfahren nur in ganz besonderen Fällen anwendbar, wesshalb hier nur darauf verwiesen werden soll.

### B. Feste unverseifbare Bestandtheile der Fette.

Die festen unverseifbaren Bestandtheile können aus Kohlenwasserstoffen (Paraffin, Ceresin), aus Fettalkoholen (Cetylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol) und aus Cholesterin oder Isocholesterin bestehen.

Paraffin. Das Paraffin ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n+2}$. Es ist weiss und geruchlos, löslich in Alkohol und unzersetzt destillirbar.

[1]) Brenken, Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 546.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der verschiedenen Paraffinsorten (weiches und hartes Paraffin) variiren sehr, ebenso die specifischen Gewichte. Sauerlandt[1]) gibt z. B. den Erstarrungspunkt des Paraffins zu 38 bis 82° C., das specifische Gewicht zu 0·869—0·943 an. Je höher der Erstarrungspunkt desto höher das specifische Gewicht. Man bezeichnet das Paraffin nach seinem Erstarrungspunkt als 38 grädiges, 82 grädiges, etc. Paraffin.

Ceresin. Durch Behandlung mit Schwefelsäure gereinigtes, nicht destillirtes Erdwachs heisst Ceresin. Es zeigt ähnliche Schwankungen in der Zusammensetzung, dem Erstarrungspunkte und dem specifischen Gewichte wie das Paraffin. Sein Schmelzpunkt liegt meist zwischen 58 und 84° C. In chemischer Beziehung steht es dem Paraffin nahe.

---

Bei der Untersuchung des unverseifbaren Theiles wird die Elementaranalyse entscheidende Aufschlüsse geben können. Ist der unverseifbare Theil homogen, besteht er also nur aus einer Substanz, so kann man ihn direct analysiren, ist er ein Gemenge, so muss er erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether u. s. w. in einzelne reine Fractionen getrennt werden.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes gibt nur geringe Anhaltspunkte, indem Paraffin oder Ceresin dieselben Schmelzpunkte zeigen können wie Cetylalkohol (50°), Cerylalkohol (79°) und Myricylalkohol (85°) und ausserdem geringe Verunreinigungen die Schmelzpunkte sehr bedeutend verändern. Nur reines Cholesterin (145—146°) und Isocholesterin (137—138°) haben auffallend hohe Schmelzpunkte, an denen sie erkannt werden können.

Man kann die Natur des unverseifbaren Bestandtheils mit Umgehung der Elementaranalyse leicht erkennen, wenn man einen Theil der zu prüfenden Substanz mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler kocht.

Es können dann drei Fälle eintreten:

1. Die Substanz löst sich vollständig auf und bleibt auch nach dem Erkalten in Lösung: Fettalkohole.

2. Die Substanz löst sich beim Kochen vollständig auf, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei: Cholesterin.

3. Die Substanz mischt sich nicht mit dem Essigsäureanhydrid,

---

[1]) Chemiker Zeitung 7. 388.

sondern schwimmt in der Hitze als ölige Schicht auf demselben, erstarrt beim Erkalten und kann abgehoben werden: Paraffin oder Cerésin.

Ist nach 1. oder 2. in der Hitze Lösung erfolgt, so giesst man die erkaltete Mischung in Wasser ein, wobei sich die Essigsäureester des Cholesterins und der Fettalkohole ausscheiden, welche dann zur völligen Entfernung des Essigsäureanhydrids 2 bis 3 mal mit Wasser ausgekocht und zuletzt aus Alkohol gereinigt werden. Waren nur Fettalkohole vorhanden, so löst sich die Masse sehr leicht in heissem Alkohol auf, bei Gegenwart von Cholesterin ist zur vollständigen Lösung sehr viel siedender Alkohol nothwendig und beim Erkalten scheidet sich der Essigsäure-Cholesteryläther wieder nahezu vollständig aus. Die Lösung der Ester der Fettalkohole in Alkohol oder das Filtrat vom auskrystallisirten Cholesterylester wird mit warmem Wasser versetzt, wodurch sich die in Lösung befindlichen Ester als ölige Schicht ausscheiden, welche man durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser zum Erstarren bringt und abhebt.

Der Schmelzpunkt der Substanz hat sich durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid sehr wenig oder gar nicht geändert, wenn sie aus Kohlenwasserstoffen bestand, ist aber bedeutend gesunken, wenn Fettalkohole oder Cholesterin vorhanden waren.

---

Handelt es sich speciell um die Entdeckung von Cholesterin oder Isocholesterin, so erhitzt man die aus dem Fette gewonnene unverseifbare Substanz mit 4 Theilen Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. Die Masse wird sodann wiederholt mit Weingeist ausgekocht, wobei Benzoësäure-Cholesteryl- und Isocholesterylester $C_{26} H_{43} O . C_7 H_5 O$ zurückbleiben. Beim Umkrystallisiren aus Aether scheidet sich der erstere in rectangulären dicken Tafeln, der letztere als lockeres Krystallpulver aus, welches sich eventuell leicht durch Abschlämmen von den Tafeln trennen lässt. Der Cholesterylester schmilzt bei 150—151°, der Isocholesterylester bei 190—191°.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lassen sich beide Ester leicht verseifen, beim Verdünnen mit Wasser fallen Cholesterin und Isocholesterin aus und können dann noch auf Schmelzpunkt und Farbenreactionen weiter untersucht werden. (Schulze.)[1])

---

[1]) Journal f. prakt. Chem. 115. 163.

Zur Entscheidung der Frage, welcher Fettalkohol vorliegt, untersucht man die durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhaltene Substanz nach der Köttstorfer'schen Methode. Die Essigester der Fettalkohole werden durch die alkoholische Kalilauge sehr rasch verseift und auch der Cholesterinester wird allmählig zersetzt. Man erkennt die beendete Verseifung im letzteren Falle daran, dass alles in Lösung gegangen ist.

Die gefundenen Köttstorfer'schen Zahlen stimmten bei Versuchen, welche mit Cetylalkohol und Cholesterin vorgenommen wurden, sehr genau mit den berechneten Werthen.

| | Verseifungszahl des Essigsäureesters. |
|---|---|
| Paraffin | 0 |
| Cetylalkohol | 197·5 |
| Cerylalkohol | 128·1 |
| Myricylalkohol | 112·2 |
| Cholesterin | 135·5 |

Die Alkohole scheiden sich meist schon bei dem zur Bestimmung der Verseifungszahl vorgenommenen Zurücktitriren mit wässriger Salzsäure aus, jedenfalls können sie durch nachträglichen Wasserzusatz ausgefällt und weiter auf ihren Schmelzpunkt etc. geprüft werden.

Ein anderes Mittel zur Unterscheidung der Kohlenwasserstoffe von den Fettalkoholen, welches zugleich ein Urtheil über die Natur des vorliegenden Fettalkohols gestattet, ist das S. 22 beschriebene, von Hell angebene Verfahren zur Moleculargewichtsbestimmung der Fettalkohole.

## 4. Nachweis und Bestimmung von Colophonium in Fett.

### Eigenschaften des Colophoniums.

Colophonium wird aus dem Terpentin oder Fichtenharz dargestellt, indem man dasselbe so lange erhitzt, bis es klar schmilzt. Dabei destilliren Wasser und Terpentinöl ab; der Rückstand, das Colophonium, besteht zum grössten Theile aus dem Anhydride der Abiëtinsäure $C_{44}H_{62}O_4$ (Maly)[1].

---

[1]) Dieser Ansicht widerspricht Perrenoud (Chemiker Ztg. 9. 1590). Nach den Ergebnissen seiner Untersuchung kann das Colophonium nicht als Anhydrid der Abiëtinsäure angesehen werden, sondern es präexistiren

Das Colophonium bildet, je nach der Dauer und Stärke des Erhitzens bei seiner Darstellung, gelbe oder braune, durchscheinende Stücke, es ist spröde, glasglänzend und zeigt einen muscheligen Bruch. Sein specifisches Gewicht schwankt von 1·045 bis 1·108 bei 15° C. und kann im Mittel zu 1·100 angenommen werden, es liegt somit weit höher als das der Fette. Dasselbe gilt vom Schmelzpunkte, der übrigens bei verschiedenen Colophoniumsorten sehr differirt. Die obere Grenze dürfte 135° sein.

Es wird bei 70° C. weich, in kochendem Wasser halbflüssig, schmilzt dabei aber nicht wie die Fette oder Fettsäuren zu einer klaren Flüssigkeit. Beim Erwärmen verbreitet es einen angenehmen harzigen Geruch, beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit stark russender Flamme und specifischem Geruch. Bei der Destillation gibt es Harzspiritus und Harzöl (S. 110).

Colophonium ist in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich, indem sich 1 Theil schon in 10 Theilen 70 procentigen Alkohols löst. Die Flüssigkeit enthält jedoch nicht mehr das Anhydrid der Abiëtinsäure, sondern diese selbst und reagirt in Folge dessen sauer.

Die Abiëtinsäure $C_{44} H_{64} O_5$ kann man in reinem Zustande und krystallisirt erhalten, wenn man 1 Theil grob gepulvertes Colophonium mit 2 Theilen 70 grädigen Alkohols schüttelt und auf 50 bis 60° C. erwärmt. Es bildet sich ein Krystallpulver, welches man aus 3 Theilen siedenden Weingeists von derselben Concentration umkrystallisirt. Oder man leitet in die alkoholische Colophoniumlösung Salzsäuregas ein, wobei sich reine Abiëtinsäure ausscheidet.

Versetzt man eine alkoholische Colophoniumlösung mit Wasser, so wird unreine Abiëtinsäure gefällt, durch welche die Flüssigkeit milchig getrübt wird. Auf Zusatz einer verdünnten Säure und Erwärmen klärt sie sich jedoch bald, die Harztheile sammeln sich zu Tropfen oder Klümpchen, die sich an die Gefässwände anlegen,

---

Harz und Säurekrystalle in ihm. Die letzteren bestehen beim amerikanischen Colophonium, beim Stammharze von Pinus strobus, Pinus picea und im Wurzelharze von Pinus silvestris aus Abiëtinsäure, beim Galipot und dem Stammharze von Pinus silvestris aus der isomeren Pimarsäure. Die Formel beider Säuren ist $n(C_{10} H_{14} O)$, die der Pimarsäure speciell $C_{40} H_{56} O_4$. Beide Säuren drehen die Polarisationsebene nach links, die Abiëtinsäure besitzt ein specifisches Drehungsvermögen von 48°, die Pimarsäure von 56°.

so dass man die Flüssigkeit sodann klar abgiessen kann. Das ausgeschiedene Harz ist zuerst meist klebrig, es erhält aber seine frühere Consistenz wieder, wenn man es mehrmals mit Wasser auskocht oder zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Die Abiëtinsäure bildet im reinen Zustande Blättchen oder kleine Krystalle, die bei 165° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösen. Durch Erhitzen geht sie nicht in das Anhydrid über. Sie ist eine zweibasische Säure.

Colophonium löst sich auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Benzol. Die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten auf Papier keinen Fettfleck.

Erwärmt man Colophonium mit verdünnten Alkalien, so bilden sich abiëtinsaure Alkalien (Resinate), die mit den Seifen eine so grosse Aehnlichkeit besitzen, dass sie „Harzseifen“ genannt werden. Die gelbbraunen Lösungen schäumen beim Schütteln, mit concentrirten Laugen oder mit Kochsalz versetzt scheiden sie die Harzseife in Klumpen ab, jedoch gelingt die Ausscheidung weder so leicht, noch so vollständig, wie bei den Lösungen der Fettseifen. Verdünnte Säuren scheiden daraus wieder die freie Harzsäure aus.

Harzsaures Natron ist in Alkohol und in alkoholhaltigem Aether löslich, in reinem Alkohol löst es sich hingegen sehr schwer auf. Nach Barfoed's Versuchen lösten 29 ccm Aether nach 24 Stunden 0·0239 g harzsaures Natron, 19 ccm Aether nach 8 Tagen 0·041 g.

Die Lösungen der Harzseifen werden durch Erdalkali- und Metallsalze gefällt; auf der Löslichkeit einiger dieser Niederschläge in Alkohol und Aether gründen sich mehrere Trennungsmethoden der Fette und Harze. So sind die Fällungen mit Zink-, Kupfer- und Silbersalzen in Aether löslich, die mit Kalksalzen unlöslich.

Da das Harz in Form von Harzsäuren (Abiëtinsäure etc.) gewogen wird, so ist zur Ermittlung der procentischen Zusammensetzung der Fett- oder Seifenprobe, aus welcher es abgeschieden wurde, noch die Umrechnung auf Abiëtinsäureanhydrid (Colophonium) vorzunehmen. Aus den Formeln der beiden Verbindungen ergibt sich, dass 100 Theile der Säure 97·32 Theilen Anhydrid entsprechen.

Für die quantitative Harzuntersuchung ist eine Arbeit Jean's[1]) von Interesse, durch welche der Nachweis geführt wird, dass Colophonium ausser seinem Hauptbestandtheile, dem Anhydride der Abiëtinsäure, noch zwei andere harzartige Körper enthält.

---

[1]) Chem. News 26. 207.

Kocht man nämlich Colophonium mit der doppelten Menge Natronlauge von 15° Bé, so erhält man nach dem Erkalten eine Seife von gelatinöser Consistenz und eine Lösung, welche man abgiesst. Die Seife wird mit Lauge von 15° Bé gewaschen, sie enthält die eine Harzsäure (A), wohl Abiëtinsäure, die Lösung enthält die beiden anderen Substanzen. Von diesen scheidet sich die eine (B) beim Ansäuern aus, die andere (C) bleibt gelöst.

Die drei Harzsäuren unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit von einander, indem C in Wasser löslich, A und B darin unlöslich sind, ferner A und C in Terpentinöl löslich, B darin unlöslich ist. In Alkohol lösen sich alle drei auf.

Die das Harz A enthaltende Natronseife ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Terpentinöl. Ihre Lösung wird durch Bleizucker, Bittersalz und Chlorbaryum gefällt, das Baryumresinat ist in Aether löslich.

Die Natronseife des Harzes B ist in Terpentinöl unlöslich und wird durch Chlorbaryum nur unvollständig gefällt.

Die Substanz C wird aus der sauren Lösung gewonnen, aus welcher B abgeschieden wurde. Man neutralisirt mit Natronlauge, dampft ein und erhält einen Rückstand, der an Alkohol eine schellackähnliche Substanz von schwach saurer Reaction abgibt. Die wässrige Lösung wird von Silbernitrat und Kupfersulfat gefällt.

### a) Qualitativer Nachweis von Harz in Gemengen mit Fetten und Fettsäuren.

*α) Die Mischung besteht aus Harz und Neutralfett.*

Die Gegenwart von Harz in festen Fetten oder Oelen verräth sich dem Kenner schon durch den Geruch und Geschmack, auch findet eine Erhöhung des specifischen Gewichtes statt.

Zum Nachweise von Harz in Fett kann man seine Löslichkeit in Weingeist und in kohlensaurem Natron benutzen.

Erwärmt man die Probe wiederholt mit 70-procentigem Alkohol, so geht nur das Harz in Lösung. Man verdünnt mit Wasser, vereinigt den Niederschlag durch Erwärmen, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Salzsäure, und kann ihn dann leicht an seinem Ansehen, Consistenz und Geruch etc. als Harz erkennen.

Nach Barfoed erwärmt man mit einer wässrig-alkoholischen Sodalösung, bereitet durch Lösen von 1 Theil Krystallsoda (0·37 Theilen calcinirter Soda) in 3 Theilen Wasser und Hinzufügen von 7 Theilen

30-procentigen Alkohols (2 Vol. Alkohol von 93 Procent und 5 Vol. Wasser). Auch hier geht nur das Harz in die Lösung, aus der es durch Ansäuern und Erwärmen abgeschieden wird.

Nach Rödiger[1]) werden 100 g der Probe mit 7 bis 8 g kohlensaurem Kali und 80 bis 100 g Wasser $^1/_4$ Stunde im Glaskolben scharf gekocht, auf 50° C. erkalten lassen und mit Benzin ganz kurze Zeit tüchtig geschüttelt. Die wässrige, die Harzseife enthaltende Schichte wird abgezogen, mit etwas heissem Wasser verdünnt, mit überschüssigem festen Kochsalz versetzt, mit Salzsäure angesäuert und gekocht. Die etwas fett- und benzinhaltige Harzsäure schwimmt oben auf. Man zieht sie mit dem Scheidetrichter ab und trocknet sie bei 100° bis zum Verschwinden des Benzingeruchs.

Diese Methoden sind nur qualitative, indem einerseits die in reinem Wasser und verdünntem Alkohol unlöslichen Fette durch die Gegenwart der Harzseifen etwas löslich werden, andererseits auch eine fetthaltige Benzinlösung etwas Harzseife aufnimmt.

In sehr vielen Fällen wird man zur qualitativen, immer aber zur quantitativen Bestimmung von Harz in Neutralfett vorziehen, die Probe mit alkoholischer Kalilauge (nach S. 43) zu verseifen, die Fettsäuren zusammen mit dem Harz abzuscheiden und dann nach einer der folgenden Methoden zu trennen.

*β) Die Mischung besteht aus Harz und freien Fettsäuren.*

Zum qualitativen Nachweise von Harz neben Fettsäuren sind sehr viele Methoden vorgeschlagen worden, von denen hier einige angeführt werden sollen. Es ist dabei zu bemerken, dass die Trennung von Harz und den festen Fettsäuren (Palmitinsäure und Stearinsäure) weit leichter gelingt als von Oelsäure, indem die letztere in ihren eigenen und den Löslichkeitsverhältnissen ihrer Salze die Mitte zwischen Colophonium und den festen Fettsäuren hält. In der Praxis sind fast immer ölsäurehaltige Gemische von Harz zu trennen, so dass die Methoden, welche sich nur zur Trennung des Colophoniums von Palmitin- und Stearinsäure eignen, von geringerem Werthe sind.

1. Sutherland[2]) hat vorgeschlagen, das Gemenge von Harz und Fettsäuren zuerst zusammen zu wägen und dann mit Salpetersäure zu kochen. Das Harz werde zu löslichen Säuren oxydirt und

---

[1]) Chemiker Ztg. 5. 498.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 6. 259.

die Fettsäuren können zurückgewogen werden. Die Methode ist jedoch nicht brauchbar, weil auch die Fettsäuren von Salpetersäure angegriffen werden.

2. Vohl[1]) schlägt vor, die zur Ausscheidung der Fettsäuren angesäuerte Seifenlösung mit Canadol (leicht siedende Antheile des Petroleums) auszuschütteln und zu der abgehobenen Schicht noch so lange Canadol hinzuzufügen, bis sich die Flüssigkeit bei weiterem Zusatze nicht mehr trübt. Das Harz scheidet sich als klebrige Masse ab. Auch diese Methode leidet an vielen Uebelständen.

3. Zum raschen Nachweise von Harz in Seifen empfiehlt sich das Verfahren von Gottlieb. Um dasselbe auch für Fettsäuregemenge anwenden zu können, löst Barfoed die Probe in einer möglichst geringen Menge verdünnter Natronlauge, deren Ueberschuss überdies auch unter Zuhilfenahme von Phenolphtalëin neutralisirt werden kann.

Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und so lange mit mässig concentrirter Bittersalzlösung versetzt, bis die Ausscheidung der fettsauren Magnesia beendet ist. Dann lässt man noch 2 bis 3 Minuten sieden, filtrirt die noch heisse Lösung, und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an, wobei sich bei Gegenwart von Harz eine reichliche Trübung bildet. Um sich zu vergewissern, dass dieselbe wirklich von Harz und nicht etwa von niedrigen Gliedern der Fettsäurereihe herrührt, welche sich in feinen Tröpfchen ausscheiden, kocht man die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde, wobei sich die genannten Fettsäuren zum grössten Theil verflüchtigen, und die Schwefelsäure dem Harze die Magnesia vollständig entzieht. Hat sich das Harz dann noch nicht zu grösseren Massen vereinigt, die leicht gesammelt werden können, so lässt man erkalten und schüttelt mit Aether aus.

Man erhält nach Barfoed beim Arbeiten nach dieser Vorschrift stets nur einen geringen Theil des Harzes, was seinen Grund in der weichen klebrigen Beschaffenheit des Magnesianiederschlages hat, so dass ihm die harzsaure Magnesia nur schwer entzogen werden kann.

4. Barfoed empfiehlt ferner, das Gemenge von Harz und Fettsäuren in der Wärme in 80-procentigem Alkohol zu lösen und mit alkoholischer Chlorcalciumlösung (1 Theil Chlorcalcium in 15 Theilen 80-procentigen Alkohols) unter Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu fällen. Nach dem vollständigen Erkalten filtrirt

---

[1]) Dingler's Journal 204. 53.

man und wäscht den Rückstand, der den palmitinsauren, stearinsauren und einen Theil des ölsauren Kalkes enthält, während der andere Theil des ölsauren und der gesammte harzsaure Kalk in Lösung gegangen sind.

Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und erwärmt. Dabei scheidet sich das Harz als weiche, klebrige, aber doch deutlich harzartige Masse ab, während der grössere Theil der als Kalksalz in Lösung gegangenen Oelsäure in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, wodurch diese ein milchiges Ansehen erhält, welches sie sonst (wenn nur Harz vorhanden ist) nicht hat.

5. Jean[1]) basirt eine Trennungsmethode von Harz und Fettsäuren auf seine oben besprochene Arbeit über Colophonium. Obwohl die beabsichtigte quantitative Bestimmung auch in der Weise, wie sie Rémont[2]) durchführt, nicht gut gelingt, so sei das Verfahren dennoch hier angeführt, da sich Harz damit qualitativ nachweisen lässt.

Man löst das Harzfettsäuregemenge in verdünnter Natronlauge und setzt dann so lange concentrirte Natronlauge hinzu, bis sich die Ausscheidung nicht mehr vermehrt. Dieselbe besteht aus Fettseife und Harzseife (Resinat von A), während ein anderer Theil des Harzes (B und C) in Lösung bleibt. Man filtrirt, fällt das Harz B mit Säure aus und untersucht den Niederschlag auf seine Eigenschaften.

Die den grössten Theil des Harzes und die gesammten Fettsäuren enthaltende Seife wird in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet, gepulvert und mit 85 procentigem Alkohol vollständig extrahirt. Man filtrirt, destillirt den Alkohol bis auf ca. 50 ccm ab, versetzt mit Salzsäure und erwärmt zur Abscheidung des Harzes. Die Trennung ist nicht scharf, weil auch ölsaurer Baryt mit in Lösung geht und weil sich schon gleich zu Anfang das ölsaure Natron nicht vollständig ausscheidet.

In dem besonderen Fall, dass das Gemenge von Harz und Fettsäuren nur Palmitin- und Stearinsäure, aber keine Oelsäure enthält, ist der Nachweis von Colophonium neben Fettsäuren weit einfacher. Man kann dann nach Barfoed ausser den bisher angeführten Verfahren noch zwei weitere anwenden, von denen das erste auch von Moffit empfohlen wird.

6. Man löst in einem grossen Ueberschuss von 70 procentigem Al-

[1]) Chem. News 26. 207. — Chem. Central-Bl. 1872. 821.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 20. 469.

kohol in der Wärme, lässt erkalten und filtrirt die ausgeschiedenen Fettsäuren nach 24 Stunden ab; aus dem Filtrate gewinnt man das Harz.

7. Man löst das Gemenge in einer Flasche unter Erwärmen in einer Mischung von 1 Vol. ca. 12-procentiger Sodalauge, 5 Vol. Wasser und 2 Vol. 93-procentigen Alkohols und kühlt unter fleissigem Umschütteln ab, bis sich das palmitinsaure und stearinsaure Natron als dicke aber doch lose Niederschläge abscheiden, lässt das Gefäss verschlossen 24 bis 48 Stunden stehen und filtrirt. Das Filtrat enthält das harzsaure Natron.

Zum qualitativen Nachweise von Colophonium in Fettsäuren sind ferner selbstverständlich auch die z. Th. etwas umständlicheren Methoden der quantitativen Trennung vorzüglich geeignet.

b) Quantitative Untersuchung eines Harz-Fettsäuregemenges.

1. Nach Barfoed[1]): Man löst die Probe bei 100° in verdünnter Natronlauge (1 Th. Natronlauge von 1·1 spec. Gewicht, 6 Th. Wasser), ohne einen grösseren Ueberschuss als nöthig anzuwenden, verdunstet auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockene, pulverisirt fein und trocknet im Wägefläschchen bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, wozu oft einige Tage nothwendig sind. Die Wägungen werden im verschlossenen Fläschchen vorgenommen. Man bestimmt nun in einem Theile des Pulvers den Gehalt (a) von Fettsäuren und Harz zusammen, in einem anderen Theile nur das Harz (b).

a) Man löst unter Erwärmen in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt durch ein gewogenes oder tarirtes Filter ab und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure aus. Dann wird 5 bis 6 Stunden bei 100° getrocknet und gewogen.

b) Einige Gramm des Pulvers werden in einer mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehenen cubicirten Glasflasche mit 5 bis 10 ccm wasserfreien Alkohols für jedes Gramm Substanz übergossen und der Stand der Flüssigkeit mit einer Marke bezeichnet. Man verbindet die Flasche gut und erwärmt sie im Wasserbade einige Zeit auf 80° C. Dabei wird die Harzseife und ein Theil der Fettseifen gelöst. Man lässt abkühlen, wobei sich die Flüssigkeit von ausgeschiedener Fettseife trübt, ergänzt, wenn nöthig, mit Alkohol bis zur Marke und setzt das fünffache Volumen alkohol- und wasser-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 14. 29.

freien Aether hinzu, wodurch sich der in Lösung gegangene Antheil der Fettseifen als voluminöser Niederschlag ausscheidet. Man schüttelt in den nächsten Stunden von Zeit zu Zeit durch und lässt dann 24 bis 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Flüssigkeit klärt sich so gut, dass man einen aliquoten Theil derselben in einen cubicirten Cylinder abgiessen kann. Man entleert den Cylinder in ein Becherglas, spült mit Aether nach, verdunstet zur Trockene, löst den Rückstand in Wasser, bringt das darin befindliche Harz genau wie bei a. in wägbare Form und rechnet das gefundene Gewicht auf die ganze Substanz und zuletzt in Procente um.

Der Fettsäuregehalt wird aus der Differenz zwischen a und b gefunden.

Die ungelöste Fettseife kann auf einem mit der Alkohol-Aethermischung benetzten Filter gesammelt, getrocknet und näher untersucht werden.

Dies Verfahren gibt insbesondere bei Anwesenheit grösserer Oelsäuremengen nur dann gute Resultate, wenn man wasserfreien Alkohol sowie wasser- und alkoholfreien Aether anwendet. Nur dann wird das Harz hart und spröde, also ölsäurefrei. Versuche, welche Barfoed über die Löslichkeit des harzsauren und ölsauren Natrons gemacht hat, haben ergeben, dass sich harzsaures Natron in ganz reinem Aether nicht löst, dagegen löst sich 1 Theil harzsaures Natron in 7·9 Gewichtstheilen, 1 Theil ölsaures Natron erst in 935 Gewichtstheilen der nach der obigen Vorschrift bereiteten Aether-Alkoholmischung.

2. Nach Gladding[1]). Ca. 0·5 Gramm der harzhaltigen Fettsäuren werden in einem auf 100 ccm graduirten Cylinder mit 20 ccm 95-procentigen Alkohols geschüttelt, bis alles gelöst ist. Dann versetzt man mit 1 Trophen Phenolphtaleïnlösung und soviel concentrirter Alkalilauge, dass die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt, und erwärmt den lose verschlossenen Cylinder im Wasserbade. Man lässt abkühlen, bringt mit Aether auf 100 ccm, schüttelt durch, fügt 1 Gramm gepulvertes und getrocknetes Silbernitrat hinzu und schüttelt so lange, bis der Niederschlag sich wie Chlorsilber ballt, wozu 15 bis 20 Minuten nothwendig sind. Ist der aus fettsaurem Silberoxyd bestehende Niederschlag gut abgesetzt, so zieht

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 585.

man mittelst eines kleinen Hebers 50 bis 70 ccm der Flüssigkeit in einen zweiten 100 ccm-Cylinder ab, wobei man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter laufen lässt, wenn sie nicht ganz klar ist. Man schüttelt die abgeheberte Flüssigkeit nochmals mit einer ganz kleinen Menge Silbernitrat durch, um sich zu überzeugen, dass sie ganz ausgefällt ist. Entsteht ein Niederschlag, so beginnt man am besten die ganze Probe von Neuem. Ist dies nicht der Fall, so schüttelt man mit 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 Theil Salzsäure, 2 Theile Wasser) gut durch, lässt das Chlorsilber absetzen, liest nun die Höhe der Aetherschicht wieder genau ab, hebert einen aliquoten Theil derselben in eine Platinschale ab, verdunstet, trocknet bei 100°, wägt den Rückstand, der nur wenig Oelsäure enthält, und rechnet endlich unter Berücksichtigung der zweimaligen Theilung der Aetherlösung auf die ganze Substanz um. Nach Gladding kann man für die geringe Menge in Lösung gegangener Oelsäure eine Correctur anbringen, welche für je 10 ccm der Lösung 0·002359 Gramm Oelsäure beträgt.

3. Nach v. Hübl und Stadler. Dieses Verfahren ist eine Modification des Gladding'schen und hat vor diesem den Vorzug, dass es seine Hauptfehlerquellen, welche in den wiederholten Ablesungen an den cubicirten Gefässen und in dem Verdunsten des Aethers liegen, vermeidet.

0·5 bis 1 Gramm des Harzfettsäuregemenges werden mit ca. 20 ccm Alkohol in einer verschlossenen Flasche bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zusatz von Phenolphtalëin mit Lauge genau neutralisirt. Dann bringt man die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, verdünnt auf etwa 200 ccm und setzt nun soviel Silbernitratlösung hinzu, dass Alles ausgefällt ist. Der Niederschlag wird, vor Sonnenlicht geschützt, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und sodann im Soxlethschen Apparat mit Aether extrahirt. Hat man richtig gearbeitet, so läuft der Aether gelb oder hellbraun, aber nicht dunkelbraun gefärbt ab. Der ätherische Auszug wird, wenn nöthig, filtrirt und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von welcher man ihn sodann mittelst des Scheidetrichters trennt. Man filtrirt von etwas suspendirtem Chlorsilber ab, wäscht den Scheidetrichter und das Filter mit Aether nach, bringt vorsichtig zur Trockene und wägt das bei 100° getrocknete Harz.

4. Nach Grittner und Szilasi[1]). Die Lösung der harzhaltigen Fettsäuren oder Seifen in 80-procentigem Alkohol wird mit Ammoniak neutralisirt und mit einer 10-procentigen alkoholischen Lösung von salpetersaurem Kalk versetzt, wodurch Palmitinsäure, Stearinsäure und ein Theil der Oelsäure gefällt werden. Das Filtrat wird mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, wobei sich der Rest der Oelsäure und das Harz als Silbersalze ausscheiden, welche dann im Kolben mit Aether extrahirt werden. Die filtrirte Aetherlösung behandelt man nach der Vorschrift von Gladding. Die Correctur für die in Lösung gegangene Oelsäure ist geringer als von Gladding, nämlich zu 0·0016 Gramm für 10 ccm Aether, angegeben.

---

[1]) Chem. Zeitg. 10. 325.

# IX.

# Untersuchung von Produkten der Fettindustrie.

---

### A. Analyse der End- und Zwischenprodukte der Stearinkerzen-Fabrikation.

Zur Fabrikation von Stearinkerzen verwendet man vornehmlich Rinds- oder Hammeltalg und Palmöl. Der Rindstalg wird häufig vorher zuerst in Oleomargarin und Presstalg geschieden (s. Talg) und das erstere der Bereitung von Kunstbutter zugeführt, während der letztere ein sehr geschätztes Material für die Kerzenfabrikation bildet.

Die Beurtheilung des Werthes einer Talg-, Palmöl- oder Presstalgprobe für die Kerzenfabrikation erfolgt nach dem beim Talg und Palmöl besprochenen Vorgange. Man bestimmt den Erstarrungspunkt der Fettsäuren und findet mit Hilfe desselben aus den für diesen Zweck ausgearbeiteten Tabellen (s. Talg und Palmöl) die zu erwartenden Ausbeuten an bei 48, 50, 52, 54·8$^0$ respect. 55·4$^0$ C. schmelzendem Stearin. Welches von diesen Produkten man erhält, hängt von der Art der Fabrikation, besonders von der Temperatur ab, bei welcher gepresst wird; je niedriger der Schmelzpunkt des Stearins ist, desto grösser ist der noch darin enthaltene Oelsäurerest.

Zur Vergleichung kann man weiter die Jodzahlen als Mass für den Oleïngehalt der Fette herbeiziehen (s. Talg), je niedriger die Jodzahl, desto geeigneter ist das Material zur Kerzenfabrikation. Für drei Proben der genannten Materialien fand v. Hübl folgende Jodzahlen: Palmöl 51·5, Talg 40·0, Presstalg 16·6.

Die Kerzenmasse besteht aus einem Gemenge der festen Fettsäuren, denen möglichst wenig Oelsäure beigemischt sein soll.

Zur Abscheidung der Fettsäuren aus den Fetten werden verschiedene Methoden benutzt:

1. Kalkverseifung unter gewöhnlichem Druck. Das Fett wird mit Wasser und 14 Procenten seines Gewichtes Aetzkalk in offenen Bottichen mit Wasserdampf erhitzt und sodann die Glycerinlösung von der krümeligen Kalkseife abgelassen. Die letztere wird mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze und unter Umrühren zerlegt. Dann lässt man einige Stunden stehen, wobei sich die Fettsäuren an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Sie werden gewaschen, in flachen Formen von Weissblech erstarren gelassen und zuerst kalt, dann warm gepresst. Der Rückstand wird endlich noch mit verdünnter Schwefelsäure und sodann einige Male mit Wasser umgeschmolzen, „geläutert" und bildet dann die technische Stearinsäure, welche in der Praxis den Namen Stearin führt.

Aus dem von den Warmpressen ablaufenden Oel setzen sich weitere Mengen Stearin ab, die durch Filtration gesammelt, umgeschmolzen und neuerdings gepresst werden.

Die abgepressten flüssigen Fettsäuren führen den Namen Oleïn, und speciell beim Kalkverseifungsprocess saponificirtes Oleïn oder Saponificat-Oleïn. Sie werden zur Seifenfabrikation verwendet.

2. Kalkverseifung unter Hochdruck. Das Verfahren ist im Wesentlichen dem vorhergehenden gleich, nur wird in Autoclaven bei einem Druck von 10—12 Atmosphären verseift. Dies bietet den Vortheil, dass die Kalkmenge auf ca. 3 Procente verringert werden kann und in Folge dessen weit weniger Schwefelsäure zur Zerlegung der Kalkseifen verbraucht wird.

3. Verseifung mit Schwefelsäure. Dieselbe wird vornehmlich bei stark verunreinigten Fetten angewendet, aus welchen bei der Kalkverseifung keine schönen Fettsäuren zu erzielen sind. Man erhitzt die Fette mit concentrirter Schwefelsäure (6 bis 12 Procente) auf 120°, giesst sie in Wasser, erwärmt die Mischung auf 100°, sammelt die aufschwimmenden Fettsäuren und reinigt sie durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (von 300° C.). Das Destillat wird durch Abpressen in destillirtes Stearin und Destillat-Oleïn getrennt.

4. Verseifung mit Wasser unter Hochdruck. Die Fette können auch durch Erhitzen mit Wasser unter Hochdruck (10 bis 15 Atmosphären) verseift werden. Oder man lässt überhitzten Wasserdampf direct auf die Fette einwirken, welche sich in Destillirapparaten befinden, wobei sie verseift werden und die Fettsäuren und das Glycerin gleichzeitig überdestilliren.

### Ueberwachung des Verseifungsprocesses.

Um zu controliren, wie weit der Verseifungsprocess in den Autoclaven fortgeschritten ist, bestimmt man von Zeit zu Zeit das Verhältniss von Neutralfett und freier Fettsäure. Dazu nimmt man mittelst eines eigenen Hahnes eine Probe und kocht dieselbe zur Abscheidung der Fettmasse bei der Schwefelsäureverseifung mit Wasser, bei der Kalkverseifung mit verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Erstarren wird der Fettkuchen abgehoben und nach den im VII. Abschnitte S. 97 beschriebenen Methoden untersucht. Dagegen gibt das folgende, von Nitsche[1]) empfohlene Verfahren so ungenaue Resultate, dass es selbst für die Zwecke der Praxis nicht brauchbar ist.

10 Gramm der durch Zerlegung der Autoclavenmasse mit Schwefelsäure und Waschen mit siedendem Wasser erhaltenen reinen Fettmasse werden rasch abgekühlt und in 500 Gramm 96-procentigen Alkohols in einer cylindrischen Flasche mit engem Halse unter Erwärmen im Wasserbade gelöst. Ist die Lösung erfolgt, so stellt man die Flasche zum Abkühlen hin, wobei sich das Neutralfett flockig ausscheidet. Aus dem Aussehen der Ausscheidung kann man bei einiger Uebung einen Schluss auf ihre Quantität ziehen, oder man filtrirt sie ab, wäscht mit Alkohol nach, löst den Rückstand in Aether und dunstet in einem tarirten Schälchen ein.

### Technisches Stearin.

Die Untersuchung des Stearins erstreckt sich auf seinen Schmelz- und Erstarrungspunkt, den Gehalt an Neutralfett, Paraffin, Ceresin und Oelsäure. Zur qualitativen Prüfung auf Neutralfett und Kohlenwasserstoffe kann man die alkoholische Lösung der Probe mit Ammoniak versetzen; sind solche Beimengungen zugegen, so erfolgt sofort Trübung.

Den Oelsäuregehalt kann man aus der Jodzahl berechnen oder, wenn das zur Stearinfabrikation verwendete Material bekannt war, nach Bestimmung des Erstarrungspunktes in den beim Palmöl und Talg angeführten Tabellen nachsehen. In welcher Weise das Verhältniss von Palmitinsäure und Stearinsäure ermittelt werden kann, ist S. 82 angegeben worden.

[1]) Dingler's Journal 220. 459.

Zu erwähnen ist nur, dass die Saponificat- und Destillatfettsäuren bei gleichem Erstarrungspunkte nicht genau gleiche Zusammensetzung zeigen, indem die Destillatfettsäuren bei nicht sorgfältiger Fabrikation nicht unbedeutende Mengen unverseifbarer Substanzen (paraffinartige Kohlenwasserstoffe) enthalten, welche sich bei der Destillation der Fettsäuren bilden.

In den Kerzen ist das Stearin häufig mit Paraffin oder Cocosöl gemischt, deren Nachweis wie gewöhnlich erfolgt. Zur quantitativen Bestimmung des Paraffins wählt man am besten die Methode von Donath (S. 107). Ein Zusatz von Carnaubawachs würde sich durch den sehr erhöhten Schmelzpunkt verrathen (s. Carnaubawachs).

## Olëin.

Das Olëin (rohe Oelsäure) ist um so werthvoller, je geringer sein Gehalt an unverseifbaren Substanzen (Bestimmung S. 102) ist. Saponificat-Olëin ist nahezu vollständig frei davon und steht daher höher im Preise als Destillat-Olëin.

Will man den Gehalt eines Olëins an Stearin, somit seinen Werth für die Kerzenfabrikation bestimmen, so verfährt man mit einer Probe wie zur Abscheidung der Fettsäuren aus einem Neutralfette, um eine noch vielleicht vorhandene kleine Neutralfettmenge zu zerlegen, und bestimmt den Erstarrungspunkt der Fettsäuren, der dann mit Hilfe der umstehenden Tabelle den gewünschten Aufschluss gewährt.

Diese Tabelle ist von de Schepper und Geitel in ähnlicher Weise wie die für unvermischte Talg- und Palmölfettsäuren (s. Talg und Palmöl) entworfen, indem nämlich gemischtes Olëin von 5·4° Erstarrungspunkt mit eben solchem Stearin von 48° C. Erstarrungspunkt in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen und die Erstarrungspunkte der Mischungen bestimmt wurden.

Dieselbe Tabelle lässt sich zur Werthbestimmung anderer Fabrikationsprodukte, wie der Residus, etc. benutzen.

## Oleomargarin.

Specifisches Gewicht bei 15° C. 0·924—0·930 (Hager), bei 100° C.: 0·859 (Königs).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 42·0°, Erstarrungspunkt 39·8° C. (Hübl).

| Erstarrungspunkt des Fettsäuregemisches | Procente gemischten Stearins von 48° | Erstarrungspunkt des Fettsäuregemisches | Procente gemischten Stearins von 48° | Erstarrungspunkt des Fettsäuregemisches | Procente gemischten Stearins von 48° |
|---|---|---|---|---|---|
| 5·4° C. | — | 20 | 12·1 | 35 | 39·5 |
| 6 | 0·3 | 21 | 13·2 | 36 | 43·0 |
| 7 | 0·8 | 22 | 14·5 | 37 | 46·9 |
| 8 | 1·2 | 23 | 15·7 | 38 | 50·5 |
| 9 | 1·7 | 24 | 17·0 | 39 | 54·5 |
| 10 | 2·5 | 25 | 18·5 | 40 | 58·9 |
| 11 | 3·2 | 26 | 20·0 | 41 | 63·6 |
| 12 | 3·8 | 27 | 21·7 | 42 | 68·5 |
| 13 | 4·7 | 28 | 23·3 | 43 | 73·5 |
| 14 | 5·6 | 29 | 25·2 | 44 | 78·9 |
| 15 | 6·6 | 30 | 27·2 | 45 | 83·5 |
| 16 | 7·7 | 31 | 29·2 | 46 | 89·0 |
| 17 | 8·8 | 32 | 31·5 | 47 | 94·1 |
| 18 | 9·8 | 33 | 33·8 | 48 | 100·0 |
| 19 | 11·1 | 34 | 36·6 | | |

Jodzahl 55·3 (Hübl), 50·0 (Moore). — Hehner'sche Zahl 95·56, Verseifungszahl 195 u. 197·4, Reichert'sche Zahl 0·4—0·6 (Cornwall).

Zur Fabrikation von Oleomargarin wird nur frisches, nicht ausgelassenes Rindernierenfett verwendet (s. Talg). Das Oleomargarin wird entweder direct als Speisefett benutzt oder vorher mit etwas Oel und Milch zu Kunstbutter verarbeitet.

Die Untersuchung des Oleomargarins und der Kunstbutter, insbesondere ihre Unterscheidung von Butterfett und Kuhbutter, erfolgt nach den bei dem letztgenannten Fett beschriebenen Methoden.

## B. Analyse der Seifen.

Der wesentliche Bestandtheil der Seifen ist neutrales fettsaures Kali oder Natron. Die Kaliseifen sind weich, wesshalb sie auch Schmierseifen genannt werden, die Natronseifen hart.

Die Natronseifen sind entweder Kernseifen, geschliffene oder gefüllte Seifen.

Die Kernseife wird durch Kochen des Fettes mit Natron- oder

Kalilauge und Aussalzen mit Kochsalz (welches sich dabei mit den Kaliseifen zum grossen Theil in Natronseifen und Chlorkalium umsetzt) dargestellt, und die in krümeligen Massen ausgeschiedene Seife durch passende Operationen vereinigt und gereinigt. Sie ist die reinste Seife und besitzt den geringsten Wassergehalt.

Die geschliffene Seife wird durch Kochen der Kernseife mit Wasser oder schwacher Natronlauge bereitet, wobei die Seife Wasser aufnimmt.

Die gefüllte Seife wird meist aus Cocosöl mit oder ohne Zusatz anderer Fette hergestellt. Cocosölseife lässt sich nicht aussalzen, daher bleibt die ganze Glycerinmenge, ferner die Salze, welche dem Aetznatron beigemischt sind, die sonstigen Verunreinigungen und die ganze in der Natronlauge enthaltene Wassermenge in der Seife. Trotzdem erscheint die Seife trocken und hart.

Auch die Kaliseifen dürfen nicht ausgesalzen werden, da sie sich sonst in Natronseifen umsetzen würden. Sie enthalten daher neben fettsaurem Alkali noch Glycerin, überschüssiges Kalihydrat oder Fett, Salze und Verunreinigungen.

Der Werth einer Seife hängt in erster Linie von ihrem Gehalte an fettsauren Alkalien ab. Das Verhältniss von Fettsäure zum Alkali variirt auch bei neutralen Seifen etwas, indem die einzelnen Fettsäuren vermöge ihres verschiedenen Moleculargewichtes verschiedene Mengen Alkali zu binden vermögen und Aetzkali aus demselben Grunde eine weit geringere Menge von Fettsäure zu seiner Absättigung bedarf, als Aetznatron. Die Eigenschaften der Seifen variiren, je nachdem die eine oder die andere Fettsäure, Kali oder Natron vorwiegt, und die Praxis muss entscheiden, welche Seife für einen speciellen Zweck am vortheilhaftesten verwendet wird.

Die Analyse derjenigen Seifen, welchen keine fremden Substanzen zugemischt sind, hat die Menge des Wassers, Alkalis und der Fettsäuren zu bestimmen. Ferner können in den Seifen, je nachdem bei der Darstellung das Alkali oder das Fett im Ueberschusse war, freies Alkali oder unverseiftes Fett vorhanden sein.

Ausser diesen reinen Seifen kommen noch zahlreiche andere in den Handel, denen theils als Verfälschungen, theils zu anderen Zwecken verschiedene Substanzen zugesetzt sind. Hieher gehören die mit Wasserglas, Kreide, Stärke etc. „gefüllten Seifen“, die transparenten Seifen, Glycerinseifen u. s. w.

## I. Analyse der reinen Seifen.

### 1. Wasserbestimmung.

Sowohl zur Wasser- als auch zu den andern Bestimmungen soll die zur Untersuchung bestimmte Probe nicht der Oberfläche der Seife entnommen, sondern aus der Mitte des Stückes herausgeschnitten sein.

Die Seifen können im Allgemeinen nicht direct bei 100° getrocknet werden, indem sie bei dieser Temperatur in Folge ihres grossen Wassergehaltes schmelzen und sich sodann mit einem Häutchen überkleiden, welches die Wasserdämpfe nicht durchlässt. Desshalb muss man zur Wasserbestimmung der Seifen verschiedene kleine Kunstgriffe anwenden.

Löwe[1]) trocknet 8—10 g der feinstgeschabten Seife, um das Zusammenschmelzen zu verhüten, zuerst bei 60—70°, dann bei 100—105° bis zum constanten Gewicht. Die Operation kann zweckmässig auf einem grossen Uhrglase vorgenommen werden, welches man zur Wägung mit einem zweiten, luftdicht aufgeschliffenen bedeckt. Seifen mit freiem Alkali werden in kohlensäurefreier Luft getrocknet, oder man bestimmt das Wasser nach Ermittlung aller anderen Bestandtheile aus der Differenz.

Nach Gladding[2]) wird zur Wasserbestimmung ein Becherglas von ca. 100 ccm Inhalt, dessen Boden bis zu einer Höhe von ca. 1·3 cm mit ausgeglühtem Quarzsand bedeckt ist, sammt einem Glasstabe gewogen. Dann bringt man ca. 5 g der Seife hinein, wägt wieder, giebt etwa 25 ccm Alkohol hinzu und erwärmt unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz. Der Gewichtsverlust ist Wasser.

### 2. Bestimmung des Alkaligehaltes.

*a) Freies Alkali.*

Tritt bei Zusatz von etwas Phenolphtalëin zur alkoholischen Lösung einer Seife Rothfärbung ein, so ist freies Alkali vorhanden. Oder man zerreibt zum Nachweise desselben nach Stas die Seifenlösung mit Calomel, welches bei Gegenwart von freiem Alkali durch die Bildung von Quecksilberoxydul geschwärzt wird. Nach Stein[3])

[1]) Wagner's Jahresbericht 1879. 512.

[2]) Chemiker Zeitung 7. 568.

[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie 5. 292.

lässt sich Quecksilberchlorid für den gleichen Zweck weit bequemer verwenden. Man kann die Seifenlösung damit vermischen, wobei man bei Gegenwart von freiem Alkali eine rothe Fällung erhält, oder den frischen Schnitt damit befeuchten. Bei Anwesenheit von sehr viel Chlorkalium ist die Probe nicht brauchbar, weil dann keine rothe, sondern eine weisse Trübung entsteht. Naschold verwendet salpetersaures Quecksilberoxydul, welches eine schwarze Färbung gibt. Die Reaction ist empfindlicher als mit Quecksilberchlorid und im Gegensatze zu dieser auch bei Harzseifen anwendbar.

Zur quantitativen Bestimmung des freien Alkalis löst man nach Hope[1]) ca. 30 g der Seife in Alkohol, wodurch fettsaures und freies Alkali in Lösung gebracht werden, während kohlensaures (eventuell auch kieselsaures) Alkali zurückbleibt, filtrirt ab und titrirt das Filtrat unter Zusatz von Phenolphtalëin mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure oder -schwefelsäure.

Dieses Verfahren ist einfacher und genauer als das von Moffit, welches vorschreibt, 10 g Seife in 150—180 ccm Alkohol zu lösen, zu filtriren, den Rückstand im Warmwassertrichter mit warmem Alkohol zu waschen und einen Strom gut gewaschener Kohlensäure auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu leiten, wobei sich das Alkali als Carbonat ausscheidet. Man lässt der Flüssigkeit Zeit, sich zu klären, erwärmt im Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit warmem Weingeist aus, löst ihn in Wasser und titrirt.

*b) Kohlensaures Alkali.*

Zur Bestimmung der Alkalicarbonate extrahirt man den beim Lösen der Seife in Alkohol verbleibenden Rückstand mit Wasser und titrirt.

Oder man verfährt in folgender Weise[2]):

25—50 g der Seife werden in einem ca. 300 ccm fassenden Becherglase unter mässigem Erwärmen in 150 ccm Wasser aufgelöst und mit soviel reinem Kochsalz versetzt, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt. Dann hat sich die Natronseife vollständig ausgeschieden. Man filtrirt ab, wäscht mit kalter Kochsalzlösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction aus und ermittelt die zur Neutralisation des Filtrates nothwendige Anzahl Cubikcentimeter Normalsäure. Daraus lässt sich die Summe des freien und des an Kohlensäure gebundenen Alkalis berechnen; nach Abzug

[1]) Chem. News 43. 219.

[2]) Graeger, Polyt. Notizblatt 12. 177.

des nach Hope ermittelten freien Alkalis erhält man das an Kohlensäure gebundene.

*c) Gesammtalkaligehalt.*

Die Summe des freien, des an Kohlensäure und des an Fettsäuren gebundenen Alkalis bildet den Gesammtalkaligehalt.

Man löst 30 g Seife in heissem Wasser, setzt 50 ccm Normalschwefelsäure hinzu, erwärmt zur Abscheidung der Fettsäuren und filtrirt. Das ganze Filtrat oder einen aliquoten Theil desselben titrirt man mit Natronlauge zurück, wobei man zweckmässig Methylorange als Indicator verwendet.

Das an Fettsäuren gebundene Alkali wird gefunden, wenn man das freie und das an Kohlensäure gebundene von dem Gesammtalkali abzieht. Oder man verdünnt die alkoholische Lösung, welche man zur Bestimmung des freien Alkalis nach Hope (s. oben) genau mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure neutralisirt hat, mit Wasser, vertreibt den Alkohol durch Eindampfen, setzt nun eine gemessene Menge Normalschwefelsäure hinzu und verfährt weiter wie bei der Bestimmung des Gesammtalkaligehaltes. (Leeds.)

Löwe fällt zum gleichen Zwecke die nach Moffit (S. 133) mittelst Kohlensäure von Alkali befreite weingeistige Lösung mit einer mit Weingeist verdünnten Schwefelsäure, die unter Umrühren tropfenweise so lange hinzugesetzt wird, als noch eine Trübung entsteht, und lässt die Flüssigkeit einige Stunden zur Klärung stehen. Dann sammelt er das ausgeschiedene schwefelsaure Natron (resp. Kali) auf einem tarirten getrockneten Filter, wäscht mit Weingeist gut aus, trocknet und wägt. Aus dem Gewichte berechnet man den Alkaligehalt, was natürlich nur dann möglich ist, wenn reines schwefelsaures Natron oder Kali, nicht aber ein Gemisch beider Salze vorliegt. In letzterem Falle könnte man eine Schwefelsäurebestimmung vornehmen und den Alkaligehalt aus der Differenz finden.

Hat eine qualitative Vorprüfung der Seife ergeben, dass sie Kali und Natron enthält, und will man das Gewichtsverhältniss der beiden Basen ermitteln, so zerlegt man eine Probe mit Salzsäure, trennt die Flüssigkeit von den Fettsäuren und führt das Kalium in gewöhnlicher Weise in Kaliumplatinchlorid über. Aus der gefundenen Kalimenge und der zur Zerlegung der Seife nöthigen Säuremenge, die man durch Titration ermittelt hat, lässt sich dann der Natrongehalt leicht berechnen. Oder man dampft mit Schwefelsäure in einer

gewogenen Platinschale ein, führt den Rückstand nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure durch Zusatz von Ammoniumcarbonat und Glühen in die normalen Sulfate über, wägt, bestimmt die in denselben enthaltene Schwefelsäure und berechnet die Gehalte von Kali und Natron aus diesen Daten.

Für gewöhnlich begnügt man sich, den ganzen aus der Titration berechneten Alkaligehalt, unbekümmert um die Anwesenheit geringerer Mengen des andern Alkalis, bei den harten Seifen als Natriumoxyd ($Na_2O$) und bei den weichen Seifen als Kaliumoxyd ($K_2O$) anzuführen.

### 3. Bestimmung des Fettsäuregehaltes.

*a) Gewichtsanalytische Methoden.*

Die nach den folgenden Methoden aus den Seifen abgeschiedenen „freien Fettsäuren“ sind nur dann als solche in Rechnung zu ziehen, wenn die Seife frei von Neutralfett, Harz und unverseifbaren Substanzen ist, indem diese Substanzen den Fettsäuren beigemischt bleiben. Sind solche vorhanden, so muss ihre Menge ermittelt und von dem Gewichte der durch Zerlegung der Seife mit Säuren erhaltenen Masse (Fettsäuren mit Harz etc.) abgezogen werden.

5 bis 20 Gramm Seife werden entweder in Form dünner Spähne oder in wenig Wasser gelöst mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure so lange in einer tiefen Porzellanschale erhitzt, bis die abgeschiedenen Fettsäuren in vollkommen klarer Schicht, in welcher sich keine weissen Pünktchen mehr zeigen, oben aufschwimmen. Man kann mit dieser Bestimmung die des Gesammtalkaligehaltes vereinigen, indem man eine gemessene Menge titrirter Schwefelsäure zur Zersetzung verwendet.

Die Fettsäuren müssen von der wässrigen Schicht getrennt, getrocknet und gewogen werden. Dazu verfährt man in verschiedener Weise:

Erstarren die Fettsäuren beim Erkalten, so durchsticht man den meist die ganze Oberfläche der Flüssigkeit bedeckenden Kuchen an zwei Punkten seiner Peripherie, nämlich unterhalb des Schnabels der Schale und an der entgegengesetzten Seite, mit dem Glasstabe und giesst die wässrige Schicht ab. Dann wäscht man durch mehrmaliges Umschmelzen mit reinem Wasser, hebt den Kuchen ab und trocknet ihn über Schwefelsäure, am schnellsten im luftverdünnten Raume.

Bei genauen Analysen thut man gut, die unter dem Fettsäurekuchen stehende saure Flüssigkeit durch ein kleines Filter abzugiessen, die zurückgehaltenen geringen Fettsäuremengen in Aether zu lösen, denselben in einem gewogenen Schälchen zu verdampfen, den Rückstand zu wägen und zur Hauptmasse hinzuzuaddiren.

Rasch und für die Zwecke der Praxis mit genügender Genauigkeit kommt man zum Ziele, wenn man eine je nach der Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Wage grössere oder kleinere Menge der Seife (5—50 Gramm) zur Untersuchung verwendet und den Kuchen nach dem letzten Abgiessen des Wassers in der anfangs gewogenen halbkugeligen Schale so lange über einer ganz kleinen Flamme erhitzt, bis das durch den entweichenden Wasserdampf verursachte knisternde Geräusch aufhört und sich eben Dämpfe der Fettsäuren zu entwickeln beginnen, und sodann wägt. (L. Mayer.)

Erstarren die Fettsäuren beim Erkalten nicht, so setzt man eine genau gewogene Menge Wachs, Paraffin oder Stearinsäure hinzu und verfährt genau wie früher. Von dem Gewichte des Kuchens ist dann selbstverständlich das Gewicht der zugesetzten Substanz abzuziehen. Oder man verwendet die Hehner'sche Methode zum Abfiltriren der Fettsäuren.

Andere, z. B. Bolley[1]), Hope[2]), Pinchon[3]) ziehen vor, die in einem Scheidetrichter oder einer Bürette mit Säure zersetzte Seife mit Aether auszuschütteln. Bolley und Hope lassen die mit Wasser einigemal durchgeschüttelte ätherische Schicht in ein gewogenes Gläschen laufen, verdunsten den Aether, trocknen und wägen den Rückstand. Scheiden sich einige kleine Wassertropfen unter den Fettsäuren aus, so entfernt man dieselben in der Weise, dass man einige Tropfen absoluten Alkohol hinzugibt und neuerdings im Wasserbade trocknet.

Pinchon beschickt eine verschliessbare Bürette mit 5 ccm Normalsalzsäure, gibt 1 Gramm Seife in dünnen Streifen zu und schüttelt mit 8—10 ccm Aether aus. Wenn Alles zersetzt ist, lässt er die wässrige Schicht ablaufen, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, lässt die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, trocknet und wägt den Rückstand. Die wässrige Schicht wird zur Bestimmung des Alkaligehaltes mit Natronlauge zurücktitrirt.

---

[1]) Dingler's Journal 125. 385.

[2]) Chem. News 43. 218.

[3]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 100.

Gawalowski[1]) empfiehlt, die Zerlegung mit Schwefelsäure vorzunehmen und die Fettsäuren auf einem Filter zu sammeln und zu waschen. Die geringe Menge der in's Filtrat gegangenen Fettsäuren wird mit Petroleumäther ausgeschüttelt und auch die auf dem Filter befindliche Hauptmasse der Fettsäuren durch Uebergiessen mit Petroleumäther gelöst. Um zu bewirken, dass das noch nasse Filter den Petroleumäther hindurchlässt, setzt man 1 bis 2 ccm Alkohol hinzu, worauf die Filtration sofort erfolgt. Die Auszüge werden verdunstet und der Rückstand gewogen.

In das Resultat der Analyse darf nicht die procentische Ausbeute an Fettsäuren eingestellt, sondern es muss erst die Umrechnung auf die Anhydride vorgenommen werden.

100 Th. Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ liefern 96·83 Th. Stearinsäureanhydrid $C_{36}H_{70}O_3$.

100 Th. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ liefern 96·48 Th. Palmitinsäureanhydrid $C_{32}H_{62}O_3$.

100 Th. Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ liefern 96·81 Th. Oelsäureanhydrid $C_{36}H_{66}O_3$.

Man begeht somit keinen grossen Fehler, wenn man die Umrechnung auf die Anhydride in der Weise vornimmt, dass man 3·25 Procent vom Gewichte der Fettsäuren abzieht.

Will man ein Urtheil darüber erlangen, aus welchem Fette die untersuchte Seife etwa dargestellt worden sein könnte, so prüft man die ohne Zusatz von Wachs etc. abgeschiedenen Fettsäuren auf ihren Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt und ihr specifisches Gewicht (s. Abschnitt X und XI).

*b) Methoden, bei welchen das Volumen der ausgeschiedenen Fettsäuren gemessen wird.*

Nach Buchner[2]). In einem langhalsigen Kolben, dessen Hals von einem beliebigen Punkte nach oben hin in Zehntel- oder mindestens in halbe Cubikcentimeter getheilt ist, wird in warmem Wasser 1 Loth (oder etwa 16 Gramm) grob geschabte Seife aufgelöst. Der Kolben darf dann nur halb voll sein. Dann wird erwärmte verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure nachgegossen, worauf sich die geschmolzene Fettsäure rasch oben ansammelt. Man setzt soviel warmes Wasser hinzu, dass die Fettsäure in den cubicirten Hals steigt, und liest das Volumen ab. Will man das Gewicht der Fett-

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 24. 219.

[2]) Dingler's Journal 159. 308.

säuren kennen, so multiplicirt man mit 0·93, dem mittleren specifischen Gewichte der aus den gewöhnlichen Fetten ausgeschiedenen Säuren.

Nach Wagner[1]). Enthält die Seife Beimengungen, welche sich weder in Wasser, noch in der Fettschichte lösen, so scheiden sich diese häufig zwischen beiden Schichten ab und machen das genaue Ablesen unmöglich. Setzt man der Flüssigkeit aber 10 ccm Benzol zu, so ist die Trennung meist eine scharfe. Man hat dann von dem abgelesenen Volumen der oberen Schicht 10 ccm abzuziehen. Auf einem ähnlichen Principe beruht die ältere Methode Cailletet's[2]), welcher statt des Benzols Terpentinöl anwendet.

Die beiden letztgenannten Methoden sind ihrer grossen Fehlerquellen wegen kaum zu empfehlen, dagegen kann die Buchner'sche zur raschen, wenn auch nicht sehr genauen Werthbestimmung der Seifen verwendet werden.

*c) Massanalytische Methoden.*

Nach Pons[3]). Diese und die folgende Methode beruhen auf einer Umkehrung des Principes der Clark'schen Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers.

Die zu prüfende Seife wird mit einer Normalseife verglichen, die beliebig gewählt werden kann. Pons verwendet dazu eine Marseillerseife, bestehend aus:

| | | |
|---|---|---|
| Natron | 6 | Procente. |
| Fettsäuren | 64 | - |
| Wasser | 30 | - |

Die Titrirung wird mit einer Chlorcalciumlösung vorgenommen, welche so gestellt ist, dass 1 ccm derselben genau 0·01 g Seife umsetzt. 1 g seiner Seife erforderte 0·1074 g Chlorcalcium. Die Chlorcalciumlösung enthält 1·074 g Chlorcalcium im Liter. Die Seifenlösung enthält 10 g Normalseife, die man mit 100 ccm Alkohol und Wasser auf einen Liter gelöst hat. Lässt man zur Chlorcalciumlösung ein gleiches Volumen der Seifenlösung hinzufliessen, so bildet sich beim Schütteln noch kein stehenbleibender Schaum, was aber bei weiterem Zusatz der Seifenlösung erfolgt.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 10 ccm der Normalchlorcalciumlösung und ca. 20 ccm destillirtes Wasser werden in eine Stöpselflasche von 60—80 ccm Inhalt gebracht. Andererseits werden

[1]) Wagner's Jahresbericht 1860. 248.

[2]) Polyt. Centralblatt 1855. 667.

[3]) Wagner's Jahresbericht 1865. 320.

10 Gramm der zu untersuchenden Seife in 100 ccm Alkohol gelöst, wobei man die unlöslichen Theile abfiltriren und untersuchen kann. Dann verdünnt man auf 1 Liter und lässt die Lösung aus einer Bürette so lange in die Chlorcalciumlösung einfliessen, bis der Schaum nach dem Schütteln einige Zeit stehen bleibt. Der Fettsäuregehalt der untersuchten Seife verhält sich sodann zu dem der Normalseife, wie 10 zu der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter.

Nach Schulze[1]). 5 Gramm Schmierseife werden in 100 ccm, ebensoviel einer festen Seife in 200 ccm heissen Wassers gelöst und mit einer Kalklösung von bekanntem Gehalt (z. B. 1·6 g im Liter) in folgender Weise titrirt.

3 ccm Kalklösung werden mit 20 ccm Wasser und etwas Sodalösung vermischt, sodann lässt man die Seifenlösung aus einer Bürette so lange zufliessen, bis sich beim starken Schütteln ein Schaum bildet, der nach 5 Minuten nicht zusammensinkt. Je weniger Seifenlösung hiezu verbraucht wird, desto besser ist die Seife.

Nach Meister[2]) lässt man eine Baryumnitratlösung von bestimmtem Gehalt (z. B. 2·532 Gramm Baryumnitrat im Liter, entsprechend 1·074 Gramm Chlorcalcium nach Pons) so lange zur Lösung einer abgewogenen Seifenmenge hinzufliessen, bis der Schaum beim Schütteln nicht mehr stehen bleibt. Noch besser eignet sich zur Seifentitration eine $^1/_{10}$ Normalbleinitratlösung (16·55 Gramm Bleinitrat im Liter). Nach jedem Zusatze von Bleinitrat bringt man ein Tröpfchen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe auf Jodkaliumpapier; sobald alle Seife als unlösliches Bleipflaster ausgeschieden und eben eine geringe Menge überschüssigen Bleis in Lösung ist, tritt Gelbfärbung ein.

### 4. Bestimmung des Gehaltes an Neutralfett.

Das in den Seifen enthaltene unverseifte Fett (Neutralfett) kann zusammen mit etwa vorhandenen unverseifbaren Bestandtheilen nach den im VIII. Abschnitte (S. 103. b und S. 106. c) beschriebenen Methoden zur Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile von Fetten aus den Seifen gewonnen und gewogen werden. Erhält man grössere Mengen des Extractes, so kann man es genau wie ein mit unverseifbaren Substanzen gemischtes Fett weiter untersuchen.

Es sei hier daran erinnert, dass nach den Versuchen von Bolley

[1]) Dingler's Journal 191. 245.

[2]) Berliner Ber. 1874. 1742.

und von Perutz, die Extraction der getrockneten Seife am besten mit den unter 85—86° siedenden Antheilen von Benzin oder Petroleumäther vorgenommen wird, indem sich in diesen Flüssigkeiten nur ganz geringe Mengen der fettsauren Alkalien lösen. Führt man dagegen die Fettsäuren nach dem Vorschlage von Gottlieb zuerst in Salze der alkalischen Erden über und extrahirt mit Aether, so lösen sich grössere Mengen der Seifen, insbesondere der ölsauren Salze auf.

Die getrocknete Seife wird in einem Kölbchen mit Petroleumäther oder Benzol mehrmals in der Wärme extrahirt, die Extracte in ein Kölbchen abgegossen, abdestillirt und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Man kann die Seife zweckmässig auch vorher in Wasser oder Alkohol lösen, in einem Becherglase über der 10—12 fachen Menge reinen Sandes verdunsten, den Rückstand trocknen und im Soxleth'schen Apparate mit Petroleumäther extrahiren.

Obwohl bei richtiger Ausführung dieser Methoden sehr gute Resultate erhalten werden, sei doch noch das folgende Verfahren erwähnt.

Nach Wolff[1]) tritt bei den gewöhnlichen Methoden der Extraction des Neutralfettes, wenn davon nur geringe Mengen neben grossen Quantitäten von Seifen vorhanden sind, eine Verseifung des Fettes (eventuell auch der Harze) ein, welche die genaue quantitative Trennung verhindert. Man erhält jedoch gute Resultate, wenn man mit Anilin extrahirt, welches weder Benzol noch Nitrobenzol enthalten darf. Wolff meint (im Jahre 1879), dass diese Substanzen dem käuflichen Anilin in nicht geringem Grade als Verunreinigungen beigemischt sind (gegenwärtig ist wohl reines Anilin im Handel leicht zu erhalten), und schlägt zur Reinigung folgendes Verfahren ein. 100 Theile Anilin des Handels werden mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure (ungefähr 120—150 Theile, je nach der Stärke derselben) versetzt und mit etwa 500 Theilen Wasser verdünnt. Man löst alles Anilinsalz durch Schütteln auf und filtrirt durch 3 oder 4 dicke, mit Wasser vollständig durchnässte Papierfilter, bis die Lösung ganz klar durchläuft. Die Lösung versetzt man mit Natronlauge in geringem Ueberschusse, fügt Kochsalz bis nahe zur Sättigung hinzu, lässt stehen, bis sich das Anilin klar abgeschieden hat, trennt möglichst gut vom Salzwasser und destillirt. Das über 180° Uebergehende wird zur Analyse verwendet, welche in folgender Weise ausgeführt wird:

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 570.

Die möglichst zerkleinerte Probe wird mit 10 bis 20 Theilen Anilin unter stetem Umrühren und Zerquetschen der harten Theilchen im Wasserbade $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang digerirt, erkalten gelassen und filtrirt und der Rückstand noch einmal in gleicher Weise behandelt. Die Filtrate werden vereinigt, mit einem Ueberschuss von Salzsäure unter Umrühren versetzt, mit dem 3- bis 4-fachen Gewicht Wasser verdünnt, abgekühlt, mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung verdunstet und der Rückstand gewogen.

## II. Analyse von Seifen, welche fremde Beimengungen enthalten.

### 1. Untersuchung des in Alkohol unlöslichen Theiles.

Die Gesammtmenge des in Alkohol unlöslichen Theiles wird in der Weise ermittelt, dass man die fein zerschnittene Seife mit der 8 bis 10fachen Menge 90-procentigen Alkohols übergiesst und auf dem Wasserbade mässig erwärmt. Das Unlösliche wird mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Dieser Rückstand ist vornehmlich bei den gefüllten Seifen sehr beträchtlich, ganz ohne Rückstand sind jedoch nur die transparenten Seifen in Alkohol löslich. Zur raschen Orientirung über die Natur des ungelöst Gebliebenen kann man eine mikroskopische Prüfung vornehmen.

Es können darin enthalten sein:

1. In Wasser lösliche Salze, am häufigsten die Chloride, Sulfate und Carbonate der Alkalien, Wasserglas etc.

2. In Wasser unlösliche Mineralsubstanzen, wie Kreide, Thon Kieselguhr etc.

3. Organische Substanzen, besonders Stärke, Leim, Pflanzenschleim.

Zur Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandtheile des Rückstandes extrahirt man denselben mit kaltem Wasser, bringt auf ein bestimmtes Volumen und nimmt aliquote Theile zu den Bestimmungen der Schwefelsäure, des Chlors, der Kieselsäure und der Alkalien. Die an Alkalien gebundene Kohlensäure kann bei Abwesenheit von Wasserglas durch Titriren bestimmt werden, sonst nimmt man eine directe Kohlensäurebestimmung vor.

Die Untersuchung auf Wasserglas kann man auch in der Weise ausführen, dass man die Seife in Wasser löst und mit einer Säure zersetzt. Die Fettsäuren schwimmen oben auf, die Kieselsäure sinkt

zu Boden oder bleibt in der Flüssigkeit suspendirt. Sie wird durch Abfiltriren gesammelt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Wasserglashaltige Seife gibt an Weingeist freies Alkali ab, die Kieselsäure bleibt gallertig zurück[1]).

Den im Wasser unlöslichen Theil des Rückstandes glüht man zur Zerstörung organischer Substanzen, wägt ihn und kann ihn dann qualitativ und quantitativ weiter untersuchen.

Die Gegenwart von Stärke in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande wird unter dem Mikroskope und durch die Blaufärbung mit Jodlösung erkannt. Ist Stärke vorhanden, so trocknet man den Rückstand nach der Extraction mit kaltem Wasser bei $100^0$, wägt, äschert ein und wägt wieder. Die Differenz gibt näherungsweise den Gehalt an organischen Substanzen und, falls sonst keine solchen vorhanden sind, an Stärke.

Oder man kocht den Rückstand zur Umwandlung der Stärke in Zucker unter beständigem Ersatz des verdunstenden Wassers mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und bestimmt den Zucker durch Titriren mit Fehling'scher Lösung.

Will man den in Alkohol unlöslichen Theil der Seife auf Leim prüfen, so extrahirt man ihn mit heissem Wasser. Die Lösung gelatinirt beim Erkalten und giebt einen Niederschlag, wenn man sie mit Gerbsäurelösung versetzt.

### 2. Bestimmung eines Gehaltes an freiem Glycerin.

Löst man eine Seife in Alkohol oder Methylalkohol, so geht etwa vorhandenes Glycerin mit in Lösung. Man versetzt die filtrirte Lösung zum qualitativen Nachweise desselben mit Wasser, erhitzt, bis der Alkohol vollständig vertrieben ist, scheidet die Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure ab, isolirt das Glycerin aus der sauren Lösung nach S. 85 und nimmt mit dem Produkte eine der S. 20 ff. beschriebenen Reactionen vor.

Zur quantitativen Bestimmung gibt dieses Verfahren weit weniger genaue Resultate als die Glycerinbestimmung mit Permanganat (S. 88). Man löst je nach dem vermutheten Glyceringehalte 1 bis 10 Gramm Seife in Wasser oder, wenn organische, in Alkohol unlösliche Bestandtheile vorhanden sind, in Methylalkohol

[1]) Post. Chem.-techn. Analyse 629.

auf, filtrirt, verjagt im letzteren Falle den Methylalkohol, scheidet die Fettsäuren ab und verfährt mit dem sauren Filtrate wie bei der Glycerinbestimmung in Fetten.

Das Glycerin ist nicht immer absichtlich zugesetzt, indem die Schmierseifen, falls sie nicht aus Oelsäure dargestellt sind, und die Cocosölseifen den ganzen Glyceringehalt des Fettes (meist 3 bis 5 Procente vom Gewichte der Seife) enthalten.

### 3. Bestimmung des Harzgehaltes.

Das Harz wird bei der Bestimmung der Fettsäuren mit diesen zusammen abgeschieden und gewogen. Man bestimmt den Harzgehalt der Fettsäuremasse nach einer der unter b) S. 123 beschriebenen Methoden.

Liegt eine Natronseife vor, so ist es nicht nöthig, die Fettsäuren mit dem Harze zuerst abzuscheiden, sondern man kann die Seife nach dem Verfahren von Barfoed direct mit Aetheralkohol trennen. Ist die Probe dagegen kalihaltig, und enthält sie zugleich Oelsäure, so ist diese Methode nicht anwendbar, weil das ölsaure Kali in der Aethermischung ziemlich löslich ist.

### 4. Erkennung eines Gehaltes an Alkohol.

Transparente Seifen enthalten häufig Alkohol, zu dessen Nachweis folgende Proben angegeben sind:

Nach Jay[1]) werden 50 Gramm fein zerschnittener Seife in einem Kolben von ca. 200 ccm Inhalt mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Die Masse erhitzt sich und bräunt sich ein wenig, man versetzt mit Wasser, lässt abkühlen, bis die Fettsäuren erstarrt sind, giesst die wässerige Flüssigkeit ab, neutralisirt nahezu vollständig und destillirt ab. Man sammelt die ersten 25 ccm des Destillates und prüft sie nach dem Verfahren von Riche und Bardy, welches sich darauf gründet, dass Aldehyd die rothe Farbe des Fuchsins in Violett überführt. Die Umwandlung des Alkohols in Aldehyd wird durch Oxydation der mit $^1/_2$ ccm verdünnter Schwefelsäure (18° Bé.) angesäuerten Lösung mit $^1/_2$ ccm einer Chamäleonlösung, welche 15 Gramm im Liter enthält, bewirkt. Darauf entfärbt man die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron und

[1]) Chem. Central-Blatt 1881. 107.

fügt 1 ccm Fuchsinlösung, welche 0·1 Gramm Fuchsin im Liter enthält, hinzu. Bei Gegenwart von Alkohol ist die Flüssigkeit nach 5 Minuten schön violett. Tritt die Färbung erst nach 15 Minuten ein, so darf man nicht auf Alkohol schliessen.

Valenta[1]) mischt 50 bis 60 Gramm Seife mit Bimsstein und destillirt zuerst bei 110°, dann bei 120° im Paraffinbade ab. Mit dem Destillate wird die Jodoformprobe gemacht, welche nach Hager in folgender Weise ausgeführt wird.

Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit 5 bis 6 ccm einer zehnprocentigen Kalilösung, erwärmt auf 40 bis 50° und gibt so viel einer mit Jod gesättigten 16- bis 20-procentigen Jodkaliumlösung hinzu, dass die Flüssigkeit gelbbräunlich gefärbt erscheint. Verschwindet die Farbe beim Umschütteln nicht, so setzt man mittelst des Glasstabes gerade so viel Kalilauge hinzu, dass völlige Entfärbung eintritt. Es scheiden sich dann entweder sofort oder nach einigem Stehen gelbe Krystalle von Jodoform aus, die unter dem Mikroskope als sechsstrahlige Sterne oder sechseckige Tafeln erscheinen.

### 5. Bestimmung von Petroleum in Seifen.

Nach Livache[2]) kommen im Handel „Petroleumseifen" vor, welche Petrolöle und Carnaubawachs enthalten. Bei mässigem Erwärmen destillirt das Petroleum ab, das Destillat kann, falls man eine genügende Menge Seife verwendet hat, gemessen oder, nach der Trennung von mit übergegangenem Wasser, gewogen werden.

Livache macht ferner einige Bemerkungen „über die Löslichkeit einiger Körper in Seifen und Resinaten", welche für die Untersuchung von Fetten und Seifen nicht unwichtig sind und desshalb hier wiedergegeben werden sollen.

Petroleum allein ist unlöslich in Seifen, hat man aber die Seife unter Zusatz von Carnaubawachs hergestellt, so löst es sich darin auf und zwar durch Vermittlung des bei der Verseifung des Carnaubawachses entstandenen Myricylalkoholes. Derselbe löst sich sowohl für sich allein als mit Petroleum zusammen vollständig in Seifen.

Im Allgemeinen kann Petroleum durch jeden Körper in die

---

[1]) Jacobsen's Repertorium 1884. I. 244.

[2]) Comptes rendus 87. 249.

Seifen gebracht werden, welcher sich sowohl in ihm, als in Seifen löst. So kann man den Seifen mit etwas Holzgeist oder Amylalkohol bis zu 50 Procent Petroleum einverleiben.

In solcher Weise dargestellte Petroleumseifen sind in Wasser vollständig löslich.

Aehnliche Regeln gelten für die Löslichkeit von leichtem Steinkohlentheeröl, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl etc. in Seifen.

Die Harzseifen verhalten sich wie die Fettseifen.

### 6. Nachweis flüchtiger Oele.

Die Abscheidung der zur Parfümirung der Seifen zugesetzten flüchtigen ätherischen Oele kann nach Barfoed in zweierlei Weise geschehen.

Man extrahirt die Seife bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether, filtrirt durch ein mit Aether benetztes Filter und wäscht mit derselben Flüssigkeit nach. Die Lösung wird mit Wasser geschüttelt, um etwas in dieselbe mit übergegangene Seife zu entfernen, und dann verdunstet.

Oder man treibt die Oele durch Destillation mit Wasserdampf ab, nachdem man die Lösung der Seife, um das Schäumen zu vermeiden, mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium versetzt hat. Aus dem Destillate sammelt man das Oel durch Ausschütteln mit Aether.

Ueber die Natur des Oeles gibt der Geruch Aufschluss.

---

## Bestimmung des Glyceringehaltes in Seifenlaugen.

Nach Flemming[1]). 25 ccm der Lauge werden nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure mit wenig Kalkmilch versetzt, um geringe Mengen von Fettsäuren zu fällen, und auf dem Wasserbade eingedampft. Die ziemlich harte Masse wird mit Aetheralkohol (3 Th. Alkohol, 1 Th. Aether) vollständig extrahirt, die Lösung verdunstet, der Rückstand bei 115° getrocknet, gewogen, verascht und das Gewicht der Asche in Abzug gebracht.

Nach Benedikt und Zsigmondy. Man säuert die Laugen an, filtrirt die ausgeschiedenen, durch Erwärmen vereinigten Fettsäuren ab und verfährt mit dem Filtrate nach S. 88.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 22. 463.

## C. Analyse des Türkischrothöles.

Türkischrothöl[1]) ist ein beim Färben und Bedrucken der Baumwolle benutztes Präparat, welches man erhält, wenn man ein nicht trocknendes Oel mit concentrirter Schwefelsäure mischt und dabei durch Kühlung und sehr langsames Einfliessenlassen der Säure eine Erwärmung der Masse und Entwicklung grösserer Mengen schwefliger Säure sorgfältig vermeidet. Man mischt sodann Wasser hinzu, lässt absitzen, zieht die untere Schichte ab und wäscht mit kleinen Partien Wasser oder Kochsalzlösung so lange aus, bis die Waschflüssigkeiten nur noch schwach sauer reagiren. Zuletzt rührt man so viel Ammoniakflüssigkeit in die Masse ein, dass sich eine Probe mit Wasser vollständig emulsioniren lässt. Nach einem anderen Verfahren neutralisirt man mit Soda.

Man verwendet am häufigsten Ricinus- und Olivenöl zur Darstellung des Türkischrothöles, in letzter Zeit auch Baumwollensamenöl, Rüböl, Cocosnussöl und Oelsäure, ferner Mischungen der genannten Oele.

Ueber die chemischen Processe, welche sich bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Oele abspielen, sind die Ansichten noch sehr getheilt, so viel ist aber sicher, dass das Türkischrothöl einen beträchtlichen Schwefelgehalt besitzt, und dass es, vor dem Zusatze von Ammoniak, in zwei Antheile, einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen, zerlegt werden kann. Man verfährt dazu in folgender Weise:

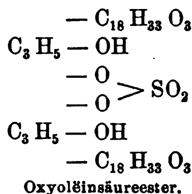
Das durch Vermischen von Oel und Schwefelsäure erhaltene Reactionsprodukt wird in Aether gelöst, durch Schütteln mit Kochsalzlösung von Schwefelsäure befreit und sodann wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden mit Kochsalz versetzt, wodurch der wasserlösliche Antheil als Oel abgeschieden wird. Die ätherische Schichte hinterlässt beim Verdunsten den in Wasser unlöslichen Antheil.

Das Wasserlösliche besteht nach Liechti und Suida aus Glycerinschwefelsäureestern von Oxyfettsäuren, deren Natur von der Art des angewandten Oeles abhängig ist.

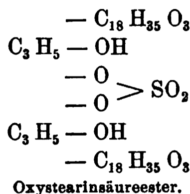
---

[1]) Müller-Jacobs, Dingler's Journal 251. 449 u. 547, 253. 473, 254. 302. — Liechti und Suida, Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien I. 31 u. 59. — Schmid, Dingler's Journal 254. 346.

Olivenöl soll z. B. ein Gemenge von Monoxyölsäure- und Monoxystearinsäure-Glycerinschwefelsäureester geben.



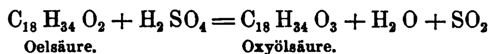

Oxyolëinsäureester.

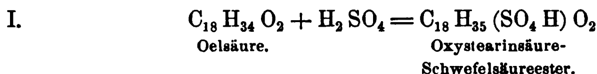


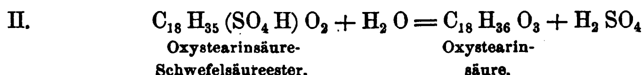

Oxystearinsäureester.

Andere neigen mehr der Ansicht zu, dass der wasserlösliche Antheil aus Fettschwefelsäuren, z. B. Oleïnschwefelsäure $C_{18} H_{33} O . SO_4 H$, Oxystearinschwefelsäure $C_{18} H_{35} O_2 . SO_4 H$ etc. bestehe. Gegen die Glycerinester-Theorie sind viele Einwände erhoben worden, die dadurch unterstützt werden, dass sich durch Kochen des löslichen Theiles mit Alkalien, wobei eine Zersetzung eintritt, nur geringe Mengen Glycerin gewinnen lassen, was sich mit der Glycerinbestimmungsmethode mittelst Permanganat leicht nachweisen lässt.

Der aus Olivenöl erhaltene in Wasser unlösliche Antheil enthält vornehmlich unveränderte Oelsäure und Oxystearinsäure $C_{18} H_{36} O_3$ und, wenn die Entwicklung von schwefliger Säure bei der Darstellung des Türkischrothöles nicht ganz vermieden wurde, auch Oxyolëinsäure, welche beiden letzteren Säuren sich aus der Oelsäure nach folgenden Gleichungen gebildet haben können:




I.



II.



Das aus der wässrigen Schichte ausgeschiedene Oel, also das Gemisch der Schwefelsäure- oder Glycerinschwefelsäureester, löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, schwerer in Aether. Beim Kochen mit verdünnten Alkalien zerfallen die Ester unter Bildung der Oxyfettsäuren, welche sich beim Ansäuren als ölige, butterartig erstarrende Schichte abscheiden. Dagegen vertragen sie ein längeres Kochen in wässriger Lösung, ohne sich zu zersetzen; die Zerlegung mit reinem Wasser tritt erst ein, wenn man die Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 115° erhitzt.

Die freie Oxystearinsäure schmilzt bei 70—71° C.

Die Türkischrothöle des Handels sind mehr oder weniger dickflüssig, sie sind durchsichtig, in dünneren Schichten gelb, in dickeren braun gefärbt.

Die Prüfung des Türkischrothöles zerfällt in die Vorprüfung, deren wichtigster Theil die Probefärbung ist, und in die chemische Untersuchung.

### Vorprüfung.

Die Probe soll mit Wasser eine vollständige Emulsion geben, welche erst nach längerem Stehen Oeltropfen ausscheiden darf. Man rührt in einem graduirten Cylinder 1 Theil des Oeles, zuerst mit wenig, dann successive mit 10 Volumtheilen warmen Wassers zusammen, stellt daneben dieselbe Probe mit einem als mustergiltig anerkannten Handelsprodukt (z. B. Javalöl) an und vergleicht das Verhalten der beiden Emulsionen. Dabei ist zu bemerken, dass die Flüssigkeiten auf Lackmuspapier dieselbe schwach saure Reaction zeigen müssen, keinesfalls aber neutral oder alkalisch reagiren dürfen. Ist dies der Fall, so setzt man Essigsäure tropfenweise hinzu, bis die Reaction und der Grad der Trübung bei beiden Proben gleich ist.

Gute Oele lösen sich in Ammoniak vollständig klar auf und geben auch bei nachherigem Zusatz von viel Wasser keine Trübung.

Die alkoholische Lösung ist, bei den nicht aus Ricinusöl dargestellten Präparaten, um so trüber, je mehr unverändertes Oel (Neutralfett) vorhanden ist.

Zum Probefärben werden zwei gleich grosse Stücke desselben Baumwollengewebes mit den zu vergleichenden Türkischrothölproben präparirt. Man mischt zu diesem Zwecke 1 Theil des Oeles mit 10—20 Theilen Wasser, wobei Viele so lange Ammoniak zusetzen, bis die Flüssigkeit eben klar wird, tränkt die Zeugstücke damit und trocknet sie. Dann beizt man mit Thonerde sehr schwach an und färbt in blaustichigem Alizarin aus, oder man druckt Dampfrosa auf und macht die Farben in bekannter Weise durch Seifen, Aviviren etc. fertig.

Das Probefärben gibt nur in sehr geübten Händen verlässliche Resultate, als massgebend können eigentlich nur die in einer Fabrik in grösserem Massstabe ausgeführten Versuche gelten.

### Chemische Untersuchung.

Der Werth eines Türkischrothöles hängt in erster Linie von seinem Gesammtfettgehalt ab, worunter die Summe der löslichen Ester und der in Wasser unlöslichen Fettkörper, nämlich der Fettsäuren, Oxyfettsäuren und des Neutralfettes verstanden ist. Bei genaueren Untersuchungen bestimmt man noch den Gehalt an Neutralfett, an Fettsäuren des wasserlöslichen Theiles, Ammoniak, respective Aetznatron, und Schwefelsäure.

1. Gesammtfett. Brühl[1]) zersetzt die Probe mit Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Stein[2]) erhitzt 10 g Türkischrothöl in einer Porzellanschale von ca. 125 ccm Inhalt mit 75 ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung (26 : 100) und 25 g getrocknetem Wachs auf dem Dampfbade, lässt erkalten, hebt den erstarrten Kuchen ab, befreit ihn mittelst Filtrirpapier von anhaftender Kochsalzlösung, trocknet ihn über Schwefelsäure und wägt. Die Gewichtszunahme des Wachses ergibt den Gehalt an Türkischrothöl.

Das Verfahren von Brühl liefert häufig zu niedrige, das von Stein zu hohe Resultate, indem bei dem letzteren die Natron- oder Ammonseife wasserhaltig vom Wachs aufgenommen wird und beim blossen Trocknen über Schwefelsäure das Wasser nicht vollständig abgibt.

Man erhält dagegen stets genaue Resultate, wenn man wie folgt verfährt:

Ca. 4 Gramm Oel werden in einer dünnwandigen, halbkugelförmigen Glasschale von ca. 125 ccm Inhalt, welche man vorher sammt einem kleinen Glasstabe gewogen hat, mit allmählig zugesetzten 20 ccm Wasser angerührt. Ist die Flüssigkeit trübe, so setzt man tropfenweise so viel Ammoniak hinzu, bis Alles gelöst ist oder doch nur einzelne grössere aus fester Substanz bestehende Flocken zurückgeblieben sind. Unterlässt man diesen Zusatz von Ammoniak, so erhält man häufig zu hohe Resultate. Nun mischt man 15 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und versetzt mit 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 6—8 Gramm Stearinsäure. Ist Alles geschmolzen, so wird sehr gut durchgerührt und so lange auf dem Wasserbade belassen, bis sich das Fett ganz

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 21. 448.

[2]) Berliner Berichte 12. 1174.

klar abgeschieden hat. Dann lässt man erkalten, hebt den erstarrten Kuchen mit dem Glasstabe ab, spült ihn mit möglichst wenig Wasser über der Schale ab und stellt ihn auf Fliesspapier. Die Lauge wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die an den Wänden haftenden, sowie jene Fettsäurepartikelchen, welche sich beim Waschen des Kuchens etwa abgelöst haben, zu 1 bis 2 Tropfen gesammelt haben. Man nimmt die Schale vom Wasserbade weg und kann nun die Fetttropfen durch Neigen der Schale leicht an die Glaswand bringen, wo sie sofort erstarren und anhaften. Man giesst die Lauge ab, spült mit Wasser aus, bringt den Kuchen in die Schale zurück und erhitzt ihn so lange über einer ganz kleinen Flamme, welche den Boden der Schale nicht berührt, bis beim Umrühren des geschmolzenen Fettes mit dem Glasstabe kein knatterndes Geräusch, hervorgerufen durch entweichenden Wasserdampf, mehr auftritt und eben weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Nun lässt man erkalten, wägt und bringt das Gewicht von Schale mit Glasstab und Stearinsäure in Abzug.

2. Neutralfett. Ca. 30 g der Probe werden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 30 ccm Ammoniak versetzt und zweimal mit je 50 ccm Petroleumäther ausgeschüttelt. Man befreit den Petroleumäther durch Schütteln mit Wasser von ganz geringen Mengen in ihn übergangener Seifen, destillirt ihn ab, bringt den Rückstand in ein gewogenes Becherglas von ca. 150 ccm Inhalt, trocknet zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade bei 100° und wägt.

3. Löslicher Theil der Fettmasse. Der Gehalt an den in Wasser löslichen Fettsäuren wird selten direct ermittelt, da die Bestimmung schwierig und ungenau ist. Man bestimmt den unlöslichen Theil und findet den löslichen aus der Differenz.

30 ccm der Probe werden mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniak bis zur vollständigen Lösung versetzt, wozu meist 3 ccm genügen. Dann verdünnt man mit weiteren 600—800 ccm Wasser, fügt 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) hinzu und schüttelt zuerst mit 150 ccm, dann noch zweimal mit je 100 ccm Aether aus. Die Aetherlösung wird abdestillirt, der Rückstand mit etwas Aether in eine mit Glasstab gewogene Schale gespült, mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Aethers mässig erwärmt. Die aufschwimmenden Fettsäuren vereinigt man mit einer gewogenen Stearinsäuremenge und verfährt zur Bestimmung ihres Gewichts wie beim Gesammtfett.

Zieht man das Resultat von dem Gesammtfettgehalte ab, so erhält man den Gehalt an löslichen Fettstoffen.

4. Ammoniak und Natron. 7—10 g Oel werden in etwas Aether gelöst und viermal mit je 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Auszüge werden zur Bestimmung des Natrons in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, dann durch stärkeres Erhitzen (auf dem Sandbade) von überschüssiger Schwefelsäure befreit und der Rückstand endlich durch Glühen unter Zusatz von kohlensaurem Ammon in schwefelsaures Natron übergeführt und gewogen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks extrahirt man das Oel in gleicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure, vereinigt die Auszüge, destillirt sie mit Aetzkali und fängt das Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Säure auf, deren Ueberschuss man nach Beendigung der Operation zurücktitrirt.

5. Schwefelsäure. Freie Schwefelsäure ist im Türkischrothöl nicht enthalten, dagegen können sich schwefelsaures Ammon und Schwefelsäureester darin finden. Der Gesammtgehalt an Schwefel wird durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter bestimmt. (S. 61.)

Zur Bestimmung der in Form von schwefelsaurem Ammon oder Natron vorhandenen Schwefelsäure, wird das in Aether gelöste Oel einige Male mit schwefelsäurefreier Chlornatriumlösung ausgeschüttelt, die Auszüge filtrirt und der Schwefelsäuregehalt des Filtrates durch Fällen mit Chlorbaryum ermittelt.

---

Ueber die Natur des zur Bereitung des Türkischrothöles verwendeten Fettes kann man Aufschluss erlangen, wenn man eine grössere Probe mit verdünnter Säure zerlegt, den Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt der abgeschiedenen Masse bestimmt, Parallelversuche mit aus reinen Oelen dargestellten Präparaten anstellt und die erhaltenen Werthe vergleicht. Ferner gibt die aus reinem Ricinustürkischrothöl (und aus Türkischrothöl, welches aus Oelsäure bereitet wurde) dargestellte Fettmasse beim Verdünnen mit viel Weingeist eine klare Lösung, während die Fettmasse aus andern Oelen eine trübe Flüssigkeit liefert, aus welcher sich bei längerem Stehen Oeltröpfchen ausscheiden.

---

Als Beispiel für die Zusammensetzung des Türkischrothöls sei die Analyse einer als vorzüglich anerkannten Sorte angeführt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| In Wasser löslicher Theil der Fettmasse | | 9·5 | Procente |
| Unlöslicher Theil der Fettmasse | Neutralfett | 1·3 | - - |
| | Fettsäuren | 47·2 | - - |
| Gesammtfett | | 58·0 | Procente |
| Ammoniak | | 1·8 | - - |
| Gesammt-Schwefelsäure | | 4·6 | - - |

## D. Schmieröle.

Ein gutes Schmieröl soll 1. die Reibung möglichst vermindern, 2. seine Schmierfähigkeit beim Liegen an der Luft nicht einbüssen, 3. keine chemische Wirkung auf Metalle ausüben und 4. einen gewissen Grad von Viscosität besitzen, so dass es weder zwischen den reibenden Flächen herausgepresst, noch bei schneller Bewegung herausgeschleudert wird.

Die Apparate, welche zur Bestimmung der Schmierfähigkeit der Oele dienen, gestatten entweder den Reibungscoefficienten direct oder die Temperaturerhöhung zu ermitteln, welche unter genau vorgeschriebenen Versuchsbedingungen an einer bestimmten Stelle des Apparates durch die Reibung hervorgebracht werden. Eine ausführliche Beschreibung einiger solcher Vorrichtungen findet sich in: Julius Post, Chemisch-technische Analyse. Braunschweig. Fr. Vieweg und Sohn. 1881.

Ob ein Oel an der Luft verharzt oder sich überhaupt rasch verändert, prüft man zweckmässig nach dem Verfahren von Livache (s. X. Abschnitt). Nasmith und Albrecht lassen zu demselben Zwecke gleiche Quantitäten der Oele zu gleicher Zeit in schwach geneigte Rinnen tropfen und beobachten, welches Oel am längsten seine Bewegung nach abwärts fortsetzt. Die schlechten Oele bleiben nach einigen Tagen zurück, werden dickflüssig oder gerinnen.

Der Säuregehalt der Schmieröle wird nach S. 90 titrimetrisch bestimmt. Je weniger freie Säure ein Oel enthält, desto geeigneter ist es für die Verwendung als Schmieröl.

Der Viscositätsgrad wird nach S. 45 ermittelt. Man nimmt die Vergleichung der Oele zweckmässig nicht nur bei gewöhnlicher, sondern auch bei höherer Temperatur vor, weil die Lager sich erwärmen und die Viscositätsgrade der verschiedenen Oele sich

bei verschiedenen Temperaturen nicht immer in proportionalen Verhältnissen ändern.

Die chemische Untersuchung der Schmieröle auf ihren Gehalt an fetten Oelen, Mineralölen, Harzölen, Theerölen etc. wird nach den in Abschnitt VIII zusammengestellten Methoden durchgeführt.

## E. Degras.[1])

*Gerberfett, Lederfett, Weissbrühe. — Dégras de peaux. — Fish-oil, which has been used in chamoising.*

Das Degras ist ein von der Sämischgerberei herrührendes Abfallfett, welches zum Einfetten des lohgaren Leders Verwendung findet.

Die zur Sämischgerberei bestimmten Häute werden durch das „Kalken“ und eine darauf folgende Behandlung mit dem Schabemesser enthaart und hierauf in einem Kleienbade geschwellt, welches sich in saurer Gährung befindet. Dann werden sie ausgerungen, mit Walfisch- oder Leberthran bestrichen, 2 bis 3 Stunden gewalkt und einige Zeit an der Luft liegen gelassen. Diese Operationen des Walkens mit Thran und Aushängens werden so oft vorgenommen, bis die Haut vollständig mit Oel gesättigt und alles Wasser ausgetrieben ist. Durch die Einwirkung der Luft hat sich der Thran theilweise oxydirt und sich mit der Faser innig verbunden. Um diese Umwandlung vollständiger zu machen, überlässt man die übereinandergelegten Häute noch einer Art Gährung, wobei man, um Ueberhitzung zu vermeiden, von Zeit zu Zeit lüftet. Nun wird das überschüssige Oel durch Auswinden, Behandlung mit dem Schabemesser auf dem Streichbaum oder mittelst hydraulischer Pressen herausgedrückt und die Häute zuletzt noch mit einer lauwarmen Pottaschenlösung behandelt, aus welcher sich beim Stehen weitere Antheile des Fettes abscheiden.

Das in dieser Weise erhaltene Fett heisst Degras.

Als Ersatz dieses echten Degras kommen unter demselben Namen auch künstliche, mit Leber-, Walfisch-, Menhaden-, Sardinen- oder japanesischem Thran hergestellte Produkte in den Handel, denen häufig noch Talg, Harz, Oelsäure zugesetzt sind.

[1]) Jean, Mon. Scient. 15. 889.

Die Degras enthalten beträchtliche Mengen (meist 12 bis 20 Procent) Wasser, welche sich bei guten Produkten auch bei längerem Stehen nicht abscheiden dürfen. Ihr Emulsionirungsvermögen ist von der Menge einer bei der Oxydation entstehenden harzähnlichen Substanz abhängig. Je mehr davon vorhanden ist, desto leichter findet die Emulsion statt, so dass ein Degras mit 13·9 Procent Harzsubstanz mit 53 Procenten Wasser eine so innige Mischung gibt, dass dieselbe auch nach zwei Monaten noch vollkommen homogen ist.

Diese harzähnliche Substanz ist braun und schmilzt bei 65 bis 67° C. Sie ist verseifbar, aus alkalischer Lösung durch Kochsalz nicht fällbar (Unterschied von den Fetten), unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, jedoch unlöslich in Petroleumäther (Unterschied von Harz). Sie findet sich in den Thranen noch nicht vor, sondern bildet sich erst beim Sämischgerben.

Die meisten Degras enthalten aus den Thranen stammende unverseifbare Substanzen. So gibt z. B. Degras aus Pottwalthran viel Cetylalkohol, Degras aus Leberthran eine ölige nicht verseifbare Masse, von welcher der unveränderte Leberthran 6 Procent enthält.

Der Gehalt an freien Fettsäuren wechselt sehr, seine Grösse ist aber ohne Einfluss auf die Güte des Produktes.

Echtes Degras ist mit festen organischen Stoffen, Haut- und Membrantheilchen, verunreinigt, deren Summe jedoch nicht 5 Procent übersteigen soll.

Das specifische Gewicht des entwässerten Degras (0·945—0·955) ist grösser als das des zu seiner Bereitung verwendeten Thranes (0·927—0·930).

Eine Untersuchung der Thrane nach dem Verfahren von Livache, deren Resultate im X. Abschnitte angeführt werden, ergab, übereinstimmend mit den Erfahrungen der Praxis, dass sich diejenigen Thrane am besten für die Degras-Erzeugung eignen, die am meisten Sauerstoff aufnehmen. Walfischthran ist am gesuchtesten, Sardinenthran, der nur 3—4 Procent harzartiger Substanz liefert, unbrauchbar.

### Untersuchung der Degras.

Wasserbestimmung: 5 Gramm Substanz werden mit so viel ausgeglühtem Quarzsand vermischt, dass eine feste und fast trockene Masse entsteht, gewogen und bei 120° C. getrocknet.

Fett und unlösliche Substanzen. 20 Gramm der Probe werden mit Petroleumäther verdünnt und durch ein, mit einem

Baumwollenpfropf verschlossenes, vorher getrocknetes und gewogenes Röhrchen filtrirt. Das Filtrat wird abdestillirt, der Rest in eine Schale gebracht, abgedunstet, bei 120° getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des ungelösten Antheiles trocknet man das Filterröhrchen bei 120° C. und wägt. Dann äschert man seinen Inhalt in einem Platintiegel ein. Bleibt nur ein unbedeutender Rückstand, so war nur organische Substanz zugegen, ist der Rückstand gross, so wird er gewogen und analysirt (Thon, Kreide, Kalksulfat etc.).

Asche. Zur Aschenbestimmung verwendet man 5 Gramm. Ist die Asche alkalisch, so extrahirt man sie mit Wasser, filtrirt und titrirt.

Mineralsäuren. Reagirt das Degras stark sauer, so kocht man 25 ccm der Probe mit 200 ccm Wasser, lässt erkalten, trennt die beiden Schichten mittelst des Scheidetrichters, ermittelt in einem Theile der wässrigen Schicht die Natur der Säure (meist Schwefelsäure) und titrirt einen anderen aliquoten Theil (50 ccm) mit Natronlauge.

Die folgenden Prüfungen werden mit getrocknetem und durch Leinwand filtrirtem Degras vorgenommen.

Unverseifbare Substanz. Die Untersuchung kann nach den S. 102 ff. beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

Harzartige Substanz. Die zur Bestimmung des nicht verseifbaren Antheils mit Aether extrahirte Seifenlösung wird zur Verjagung des in Lösung gebliebenen Aethers eingedampft und in der Hitze mit reinem überschüssigen Kochsalz gefällt. Nach dem Erkalten filtrirt man die gefärbte Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Seife in einen Kolben ab und versetzt mit Salzsäure, wodurch sich die harzartige Substanz in Flocken ausscheidet, welche sich beim Kochen vereinigen und an die Wände des Gefässes anlegen. Man lässt erkalten und bringt die Masse durch Ausschütteln mit Aether, Verdunsten des letzteren und Trocknen in wägbaren Zustand.

Beigemengtes Harz findet man durch Extrahiren mit Petroleumäther, welcher die harzartige Substanz nicht löst.

Fremde Fette. Die Gegenwart fremder Fette, wie Wollschweiss, Oelsäure, Talg lässt sich vermuthen, wenn das specifische Gewicht des aus dem Degras extrahirten Oeles kleiner als 0·920 ist, weil die Degras aus Fisch- und Walfischthran eine Dichte von 0·949 bis 0·955 zeigen. Für die Anwesenheit von Talg ist der Schmelzpunkt der Fettsäuren charakteristisch. Die Talgfettsäuren schmelzen

erst über 40° C. und erhöhen somit den Schmelzpunkt der Degrasfettsäuren, indem die Säuren aus Walfischthran bei 24·9°, die aus Leberthran bei 18·5° und die aus japanesischem Thran bei 30·8° C. schmelzen.

Freie Fettsäuren. Man titrirt mit Natronlauge und Phenolphtaleïn. Für Walfischthran legt man der Berechnung des Procentgehaltes an freien Fettsäuren die Verseifungszahl 159 zu Grunde. Das Oel aus Degras enthält meist 15 bis 19 Procent freier Fettsäuren.

Jean führt folgende Beispiele für die Zusammensetzung von Degras an:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | 18·90 | 14·84 | 12·93 | 28·90 | 19·20 | 5·39 | 8·90 |
| Asche | 0·25 | 0·13 | 0·55 | 0·70 | 0·07 | 0·25 | 1·21 |
| Hautfragmente | 0·30 | 0·30 | 0·09 | 0·58 | 0·27 | — | 1·59 |
| Oele | 69·71 | 74·65 | 80·00 | 66·93 | 75·66 | 84·87 | 72·15 |
| Unverseifbares | 6·84 | 6·05 | — | — | — | — | — |
| Harzartige Substanz | 4·00 | 4·05 | 5·81 | 3·52 | 4·80 | 9·46 | 16·15 |

## F. Untersuchung des Glycerins.

Das Glycerin kommt in verschiedener Reinheit in den Handel. Man unterscheidet:

1. Rohglycerin.

2. Chemisch reines Glycerin. Dasselbe enthält meist noch 6—10 Procente Wasser, jedoch kommt unter dem Namen „krystallisirtes Glycerin“ auch ein nahezu wasserfreies Präparat in den Handel, welches bei mittlerer Temperatur fest ist. Das chemisch reine Glycerin darf beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Alkohol keinen Aethergeruch und mit essigsaurem Kalk keinen Niederschlag geben.

3. Dynamitglycerin. Dasselbe zeigt 30° Bé, soll kalkfrei sein und darf mit Silberlösung nur eine schwache Trübung geben. Seine Farbe ist gelblich.

4. Kalkfreies, weisses Glycerin ist farblos, jedoch nicht ganz so rein wie Dynamitglycerin.

5. Kalkfreies, gelbes Glycerin unterscheidet sich vom Dynamitglycerin durch sein geringeres specifisches Gewicht, welches 28° Bé entspricht.

Endlich kommen noch

6. die Rückstände von der Glycerindestillation in den Handel. Sie dienen zur Fabrikation von Stiefelwichse und enthalten neben 5 bis 6 Procent Glycerin noch Theer, Kalksalze etc.

## I. Qualitative Untersuchung des Glycerins.

Organische Substanz. Bleiessig fällt alle organischen Verunreinigungen des normalen (nicht absichtlich mit Zucker etc. versetzten) Glycerins aus. Dieselben finden sich in grösserer Menge meist in dem bei der Schwefelsäureverseifung der Fette gewonnenen Glycerin, indem sie sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fette oder deren Verunreinigungen bilden. Glycerin, welches mit Bleiessig einen reichlichen Niederschlag gibt, enthält somit beträchtliche Mengen organischer Beimengungen, wodurch es zur Dynamitfabrikation untauglich wird[1]).

Kalk ist im Rohglycerin häufig in Form kleiner Mengen fettsauren Kalkes vorhanden, welche bei der Verseifung mit Kalk in Lösung gegangen sind. Er gibt sich durch eine Trübung zu erkennen, die beim Versetzen der verdünnten Probe mit oxalsaurem Ammon eintritt.

Freie Säuren werden durch Lackmuspapier angezeigt. Freie Oxalsäure findet sich in nicht destillirtem Glycerin, wenn sie zur Ausfällung des Kalkes in geringem Ueberschuss zugesetzt worden ist. Man weist sie mit Chlorcalcium nach. Aus den verseiften Fetten stammende Buttersäure erkennt man nach Perutz[2]) an dem angenehmen, von Aethylbutyrat herrührenden Ananasgeruch, der beim Erwärmen der Probe mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure auftritt.

Reines Glycerin muss sich in Alkohol klar lösen (Abwesenheit von Dextrin).

Zur Vorprüfung des Glycerins für die Zwecke der Dynamitfabrikation verwandeln Champion und Pellet einige Gramme der Probe in Nitroglycerin. War das Glycerin unrein, so wird die Flüssigkeit milchig, das Nitroglycerin vereinigt sich schwierig und lässt sich auch durch wiederholtes Waschen nicht von aller Säure befreien. Auch reicht dann die sonst genügende Filtration über Chlornatrium nicht zur Entwässerung hin.

---

[1]) Champion und Pellet, Zeitschrift f. analyt. Chemie 14. 391.

[2]) ibid. 9. 269.

Prüfung des Glycerins auf einen Zuckergehalt.

Glycerin ist besonders in früherer Zeit oft mit Zucker verfälscht worden, zu dessen Nachweis mehrere Vorschriften gegeben worden sind.

Nach Pohl[1]) kann das Glycerin mit Rohrzucker, mit weissem Syrup, welcher Rohrzucker und unkrystallisirbaren Zucker enthält, und mit Traubenzucker versetzt sein. Die Flüssigkeit wird im Polarisationsapparate untersucht und zwar, wenn sie dunkel ist, nachdem man sie durch Vermischen mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Bleiessiglösung und Filtriren geklärt hat.

Glycerin dreht die Polarisationsebene nicht, Lösungen von Rohrzucker und Traubenzucker und frisch dargestellte Syrupe drehen nach rechts, sehr lange aufbewahrter Syrup nach links. Findet eine Drehung nach rechts statt, so erwärmt man nach Zusatz von $^1/_{10}$ Volumen concentrirter Salzsäure durch 10 Minuten auf 70 bis 75°. Ist die Flüssigkeit dann noch immer rechtsdrehend, so ist das Glycerin mit Traubenzucker versetzt, ist sie linksdrehend geworden, mit Rohrzucker.

Böttger[2]) erhitzt 5 Tropfen des zu prüfenden Glycerins mit 100 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure (D = 1·30) und 0·03 bis 0·04 g molybdänsaurem Ammon zum Kochen. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Probe intensiv blau.

Glycerin, welches Rohrzucker enthält, schwärzt sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und gibt beim Erwärmen mit einer Mischung von 1 Volumen Schwefelsäure und 4 Volumen Wasser sofort eine rothgelbe Lösung.

Mit Traubenzucker versetztes Glycerin gibt beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung einen rothen Niederschlag, noch ehe der Siedepunkt erreicht ist, reines Glycerin hingegen erst einen geringen gelben oder rothen Niederschlag, wenn man die Mischung nach dem Erhitzen 24 bis 48 Stunden stehen lässt (Endemann).

Zum Nachweise von Glycerin neben Zucker dampfen Donath und Mayrhofer[3]) nach Zusatz einer von der vorhandenen Zuckermenge abhängigen Quantität zu Pulver zerfallenen Kalks und ebensoviel feinen Seesandes zur teigigen Consistenz ein, pulverisiren nach dem Erkalten und extrahiren in einem verschlossenen Kölbchen mit

[1]) Journal für praktische Chemie 84. 169.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 16. 508.

[3]) ibid. 20. 383.

80 bis 100 ccm einer Mischung aus gleichen Volumen Alkohol und Aether. Nach dem Verdunsten erhält man das Glycerin gelblich gefärbt, aber zuckerfrei und kann es dann nach Reichl oder in anderer Weise weiter prüfen (S. 20).

Barfoed nimmt die qualitative Prüfung auf Zucker und Glycerin erst vor, nachdem er beide Substanzen vorher getrennt hat. Dazu wendet er zwei Methoden an, von denen sich die eine auf die Unlöslichkeit des Zuckers in Aether-Alkohol, die andere auf die Fähigkeit der Zuckerarten gründet, in Alkohol unlösliche Verbindungen mit Kali zu geben.

1. Man versetzt die mindestens zur Syrupdicke eingedampfte Lösung mit 3 bis 4 Volumen Alkohol und 4 bis 5 Volumen Aether, wodurch der Zucker klebrig ausgeschieden wird, während das Glycerin gelöst bleibt, und lässt 24 Stunden klären. War Rohrzucker vorhanden, so bilden sich anhaftende Krystalle; in jedem Falle kann man die Flüssigkeit direct vom Zucker abgiessen. Das Glycerin enthält noch eine Spur Zucker, welche seinen Nachweis nicht stört und überdies durch eine zweite Behandlung mit Aether-Alkohol entfernt werden kann.

2. Die zur Syrupdicke eingedampfte Mischung wird mit 6 bis 8 Volumen Alkohol, dann unter gutem Umschütteln nach und nach so lange mit zehnprocentiger alkoholischer Kalilauge versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Dieser ist anfangs weich, wird aber bald zusammenhängend und hart, so dass man die Flüssigkeit abgiessen und den Rückstand mit Alkohol nachspülen kann. Die Flüssigkeit wird, wenn nöthig, mit der Saugpumpe filtrirt und das Filter mit Alkohol nachgewaschen.

Der aus Rohrzucker- oder Traubenzuckerkali bestehende Niederschlag wird in etwas Wasser gelöst, die Lösung mit Oxalsäure genau neutralisirt, mit 4 bis 5 Volumen Alkohol versetzt und nach einiger Zeit vom oxalsauren Kali abfiltrirt. Das Filtrat enthält den Zucker, man dampft ein und prüft den Rückstand.

Die Lösung, welche durch Bildung von kohlensaurem Kali in Folge der Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft wieder trübe geworden sein kann, wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert, nach einiger Zeit vom schwefelsauren Kali abfiltrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und abgedampft. Der Rückstand gibt an Alkohol reines Glycerin ab, welches nur eine sehr geringe Spur Zucker enthält.

## II. Quantitative Bestimmung der Beimengungen des Glycerins.

Den Gesammtgehalt des Glycerins an fremden, nicht flüchtigen Bestandtheilen kann man nach Leopold Mayer in der Weise ermitteln, dass man eine gewogene Menge der Probe in einer Platinschale auf etwa 150—200$^0$ erhitzt, indem man die Schale z. B. auf eine Asbestplatte stellt und mit einer ganz kleinen Flamme anheizt. Dabei verflüchtigt sich das Glycerin ziemlich rasch und ohne jede Zersetzung. Der Rückstand wird gewogen, er besteht aus organischen und unorganischen Verunreinigungen. Man äschert ein, wägt und bringt die Asche als „unorganische Substanzen“ in Rechnung, der Gehalt an organischen Verunreinigungen ergibt sich aus der Differenz.

Champion und Pellet bestimmen die Menge der organischen Beimengungen in der Weise, dass sie 50 g der Probe mit Wasser verdünnen, mit Bleiessig fällen, den Niederschlag auf einem getrockneten tarirten Filter sammeln, trocknen und wägen. Sodann wird durch Einäschern des Filters, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Eindampfen mit Schwefelsäure die Menge des Bleioxydes bestimmt und von dem Gewichte des Niederschlages abgezogen. Die Differenz gibt die organische Substanz, sie beträgt selten mehr als 1 bis 1·5 Procente.

Die anorganischen Bestandtheile werden wie gewöhnlich bestimmt, indem man die beim Abdampfen oder Verbrennen des Glycerins verbleibenden Rückstände analysirt. Der Kalkgehalt kann auch durch Fällen der mit Wasser verdünnten Probe mit oxalsaurem Ammon, Glühen des Niederschlages etc. direct bestimmt werden.

Der Gehalt an freier Oxalsäure kann, wenn keine anderen Säuren vorhanden sind, durch Titration mit $^1/_{10}$-Normallauge ermittelt werden; sonst fällt man sie als oxalsauren Kalk, indem man mit Ammoniak neutralisirt, mit Essigsäure schwach ansäuert und Chlorcalcium hinzufügt.

Zur näherungsweisen quantitativen Bestimmung von Zucker kann man die bei der qualitativen Prüfung beschriebenen Methoden von Barfoed benützen. Oder man bestimmt die Quantität des Zuckers nach Pohl[1]) durch Polarisation.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 84. 170.

Rohrzucker. Man verdünnt 25 ccm Glycerin mit 25 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure, erwärmt in einem Glaskölbchen, in welches man mittelst Kork ein Thermometer eingesetzt hat, genau 15 Minuten lang auf 70—75° C., kühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, bringt in ein Rohr von 200 mm Länge und polarisirt im Mitscherlich'schen Apparate. Bedeutet D die wegen des Salzsäurezusatzes um $^1/_{10}$ vergrösserte Drehung, S die Dichte des Gemisches von gleichen Raumtheilen der Glycerinprobe und Wasser, p den Zuckergehalt in Procenten, t die Temperatur, so ist

$$p = \frac{4{\cdot}401\,(D + 0{\cdot}025\,D\,[15-t])}{S}$$

Gefärbtes Glycerin wird vor der Erwärmung mit Salzsäure mit etwas gepulvertem Spodium versetzt und nach dem Invertiren filtrirt.

Traubenzucker. 25 ccm der Probe werden mit 25 ccm Wasser in einem bedeckten Gefässe eine Minute gekocht und polarisirt.

$$p^1 = \frac{3{\cdot}894}{S}\,D.$$

War das Glycerin dunkel, so wird es mit Bleiessig geklärt.

## III. Gehaltsbestimmung wässriger Glycerinlösungen.

### 1. Aus dem specifischen Gewichte.

Tabellen über die specifischen Gewichte wässriger Glycerinlösungen sind von Fabian, Metz, Schweickert und Anderen gegeben worden, am genauesten sind wohl die von Lenz[1]), Strohmer[2]), Gerlach[3]) und Skalweit[4]). Die Angaben der drei ersteren sind in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt. Die Messung des specifischen Gewichtes geschieht nach den gewöhnlichen Methoden mittelst Aräometers, Piknometers etc., zu beachten ist nur, dass man das Glycerin beim Ueberleeren stets an der Wand des Gefässes herablaufen lassen soll, damit keine Luftblasen in dasselbe kommen, indem dieselben nur sehr langsam aufsteigen. Bei der pyknometrischen Bestimmung entfernt man sie am besten durch Auspumpen.

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 302.
2) Monatshefte für Chemie 5. 61.
3) Die chemische Industrie 7. 281.
4) S. S. 168.

Lenz ging von nicht ganz wasserfreiem Glycerin aus, dessen Wassergehalt durch die Elementaranalyse bestimmt wurde, Strohmer verwendete zur Aufstellung seiner Tabelle krystallisirtes, durch wiederholtes Abpressen von Wasser vollständig befreites Glycerin, während Gerlach wasserfreies Glycerin dadurch erhielt, dass er reines Glycerin von 1·23 specifischem Gewicht so lange einkochte, bis sein Siedepunkt constant war, was bei einer Temperatur von 290° C. (corr.) stattfand.

Specifische Gewichte der Glycerinlösungen.

| Gewichts-Procente Glycerin | Lenz Spec. Gew. bei 12 bis 14° Wasser von 12° = 1 | Strohmer Spec. Gew. bei 17·5° Wasser von 17·5° = 1 | Gerlach Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15° = 1 | Gerlach Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20° = 1 |
|---|---|---|---|---|
| 100 | 1·2691 | 1·262 | 1·2653 | 1·2620 |
| 99 | 1·2664 | 1·259 | 1·2628 | 1·2594 |
| 98 | 1·2637 | 1·257 | 1·2602 | 1·2568 |
| 97 | 1·2610 | 1·254 | 1·2577 | 1·2542 |
| 96 | 1·2584 | 1·252 | 1·2552 | 1·2516 |
| 95 | 1·2557 | 1·249 | 1·2526 | 1·2490 |
| 94 | 1·2531 | 1·246 | 1·2501 | 1·2464 |
| 93 | 1·2504 | 1·244 | 1·2476 | 1·2438 |
| 92 | 1·2478 | 1·241 | 1·2451 | 1·2412 |
| 91 | 1·2451 | 1·239 | 1·2425 | 1·2386 |
| 90 | 1·2425 | 1·236 | 1·2400 | 1·2360 |
| 89 | 1·2398 | 1·233 | 1·2373 | 1·2333 |
| 88 | 1·2372 | 1·231 | 1·2346 | 1·2306 |
| 87 | 1·2345 | 1·228 | 1·2319 | 1·2279 |
| 86 | 1·2318 | 1·226 | 1·2292 | 1·2252 |
| 85 | 1·2292 | 1·223 | 1·2265 | 1·2225 |
| 84 | 1·2265 | 1·220 | 1·2238 | 1·2198 |
| 83 | 1·2238 | 1·218 | 1·2211 | 1·2171 |
| 82 | 1·2212 | 1·215 | 1·2184 | 1·2144 |
| 81 | 1·2185 | 1·213 | 1·2157 | 1·2117 |
| 80 | 1·2159 | 1·210 | 1·2130 | 1·2090 |
| 79 | 1·2122 | 1·207 | 1·2102 | 1·2063 |
| 78 | 1·2106 | 1·204 | 1·2074 | 1·2036 |
| 77 | 1·2079 | 1·202 | 1·2046 | 1·2009 |
| 76 | 1·2042 | 1·199 | 1·2018 | 1·1982 |
| 75 | 1·2016 | 1·196 | 1·1990 | 1·1955 |

| Gewichts-Procente Glycerin | Lenz Spec. Gew. bei 12 bis 14° Wasser von 12° = 1 | Strohmer Spec. Gew. bei 17·5° Wasser von 17·5° = 1 | Gerlach Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15° = 1 | Gerlach Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20° = 1 |
|---|---|---|---|---|
| 74 | 1·1999 | 1·193 | 1·1962 | 1·1928 |
| 73 | 1·1973 | 1·190 | 1·1934 | 1·1901 |
| 72 | 1·1945 | 1·188 | 1·1906 | 1·1874 |
| 71 | 1·1918 | 1·185 | 1·1878 | 1·1847 |
| 70 | 1·1889 | 1·182 | 1·1850 | 1·1820 |
| 69 | 1·1858 | 1·179 | — | — |
| 68 | 1·1826 | 1·176 | — | — |
| 67 | 1·1795 | 1·173 | — | — |
| 66 | 1·1764 | 1·170 | — | — |
| 65 | 1·1733 | 1·167 | 1·1711 | 1·1685 |
| 64 | 1·1702 | 1·163 | — | — |
| 63 | 1·1671 | 1·160 | — | — |
| 62 | 1·1640 | 1·157 | — | — |
| 61 | 1·1610 | 1·154 | — | — |
| 60 | 1·1582 | 1·151 | 1·1570 | 1·1550 |
| 59 | 1·1556 | 1·149 | — | — |
| 58 | 1·1530 | 1·146 | — | — |
| 57 | 1·1505 | 1·144 | — | — |
| 56 | 1·1480 | 1·142 | — | — |
| 55 | 1·1455 | 1·140 | 1·1430 | 1·1415 |
| 54 | 1·1430 | 1·137 | — | — |
| 53 | 1·1403 | 1·135 | — | — |
| 52 | 1·1375 | 1·133 | — | — |
| 51 | 1·1348 | 1·130 | — | — |
| 50 | 1·1320 | 1·128 | 1·1290 | 1·1280 |
| 45 | 1·1183 | — | 1·1155 | 1·1145 |
| 40 | 1·1045 | — | 1·1020 | 1·1010 |
| 35 | 1·0907 | — | 1·0885 | 1·0875 |
| 30 | 1·0771 | — | 1·0750 | 1·0740 |
| 25 | 1·0635 | — | 1·0620 | 1·0610 |
| 20 | 1·0498 | — | 1·0490 | 1·0480 |
| 15 | 1·0374 | — | — | — |
| 10 | 1·0245 | — | 1·0245 | 1·0235 |
| 5 | 1·0123 | — | — | — |
| 0 | 1·0000 | — | 1·0000 | 1·0000 |

Nur die Tabelle von Lenz enthält auch die specifischen Gewichte von Glycerinlösungen mit weniger als 50 Procent Glycerin für Differenzen von nur je 1 Procent Glycerin. Die diesbezüglichen Zahlen finden sich in der Tabelle auf S. 166.

Gerlach schliesst seiner Tabelle der specifischen Gewichte Angaben über die Volumveränderungen des Glycerins und seiner wässrigen Lösung durch die Wärme an, welche es ermöglichen, bei sehr genauen Gehaltsbestimmungen wässriger Glycerinlösungen die bei einer anderen als der Normaltemperatur vorgenommenen Messungen zu corrigiren. Die Tabelle gibt die Volumveränderungen von 10 zu 10° und zwar von 0° bis 100° C., andere Werthe können durch Interpolation gefunden werden. Der folgende Auszug enthält nur die Werthe von 0° bis 30° C.

Volumveränderungen wässriger Glycerinlösungen durch die Wärme. Das Volumen bei 0° C. = 10000.

| Procente Glycerin | Volumen bei 0° C. | Volumen bei 10° C. | Volumen bei 20° C. | Volumen bei 30° C. |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 10 000 | 10 001·3 | 10 016·0 | 10 041·5 |
| 10 | 10 000 | 10 010 | 10 030 | 10 059 |
| 20 | 10 000 | 10 020 | 10 045 | 10 078 |
| 30 | 10 000 | 10 025 | 10 058 | 10 097 |
| 40 | 10 000 | 10 030 | 10 067 | 10 111 |
| 50 | 10 000 | 10 034 | 10 076 | 10 124 |
| 60 | 10 000 | 10 038 | 10 084 | 10 133 |
| 70 | 10 000 | 10 042 | 10 091 | 10 143 |
| 80 | 10 000 | 10 043 | 10 092 | 10 144 |
| 90 | 10 000 | 10 045 | 10 095 | 10 148 |
| 100 | 10 000 | 10 045 | 10 090 | 10 140 |

Für Temperaturen, welche den beiden Normaltemperaturen von Gerlach, nämlich 15 und 20°, naheliegen, kann man das specifische Gewicht mit hinreichender Näherung überdies auch aus der Tabelle auf S. 163 berechnen. Es sei:

$s_1$ das specifische Gewicht der Glycerinlösung bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°,

$s_2$ das specifische Gewicht bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°,

$s_t$ das specifische Gewicht bei t°, bezogen auf Wasser von t°, so ist

$$s_t = s_1 + \frac{t-15}{5}(s_2 - s_1).$$

### 2. Aus dem Brechungsexponenten.

Lenz[1]), Strohmer[2]) und zuletzt Skalweit[3]) haben Tabellen der Brechungsexponenten wässriger Glycerinlösungen entworfen. Die Bestimmung des Brechungsexponenten mit Hilfe des Abbe'schen Refractometers lässt sich weit rascher ausführen als die Bestimmung des specifischen Gewichtes und hat ausserdem den Vortheil, dass nur ein Tropfen der Flüssigkeit benöthigt wird. Nach Lenz stimmen die Beobachtungen an dem grossen Refractometer (Fig. 7 in Abbe's Mittheilung, s. S. 59) bis auf wenige Einheiten der vierten Decimalstelle unter einander überein, während die mittlere Differenz der Brechungsindices für 1 Procent Glycerin 13·5 Einheiten derselben Decimalstelle beträgt. Man wird daher mit Hilfe der Tabellen den Procentgehalt einer wässrigen Glycerinlösung aus der Refraction bis auf ca. 0·5 Procente genau bestimmen können.

Tabelle über das specifische Gewicht und den Brechungsindex wässriger Glycerinlösungen. Nach Lenz.

| Wasserfreies Glycerin | Specifisches Gewicht bei 12° — 14° C. | Brechungsindex bei 12·5° — 12·8° C. | Wasserfreies Glycerin | Specifisches Gewicht bei 12° — 14° C. | Brechungsindex bei 12·5° — 12·8° C. | Wasserfreies Glycerin | Specifisches Gewicht bei 12° — 14° C. | Brechungsindex bei 12·5° — 12·8° C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 1·2691 | 1·4758 | 87 | 1·2345 | 1·4569 | 74 | 1·1999 | 1·4380 |
| 99 | 1·2664 | 1·4744 | 86 | 1·2318 | 1·4555 | 73 | 1·1973 | 1·4366 |
| 98 | 1·2637 | 1·4729 | 85 | 1·2292 | 1.4540 | 72 | 1·1945 | 1·4352 |
| 97 | 1·2610 | 1·4715 | 84 | 1·2265 | 1·4525 | 71 | 1·1918 | 1·4337 |
| 96 | 1·2584 | 1·4700 | 83 | 1·2238 | 1·4511 | 70 | 1·1889 | 1·4321 |
| 95 | 1·2557 | 1·4686 | 82 | 1·2212 | 1·4496 | 69 | 1·1858 | 1·4304 |
| 94 | 1·2531 | 1·4671 | 81 | 1·2185 | 1·4482 | 68 | 1·1826 | 1·4286 |
| 93 | 1·2504 | 1·4657 | 80 | 1·2159 | 1·4467 | 67 | 1·1795 | 1·4267 |
| 92 | 1·2478 | 1·4642 | 79 | 1·2122 | 1·4453 | 66 | 1·1764 | 1·4249 |
| 91 | 1·2451 | 1·4628 | 78 | 1·2106 | 1·4438 | 65 | 1·1733 | 1·4231 |
| 90 | 1·2425 | 1·4613 | 77 | 1·2079 | 1·4424 | 64 | 1·1702 | 1·4213 |
| 89 | 1·2398 | 1·4598 | 76 | 1·2042 | 1·4409 | 63 | 1·1671 | 1·4195 |
| 88 | 1·2372 | 1·4584 | 75 | 1·2016 | 1·4395 | 62 | 1·1640 | 1·4176 |

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 19. 302.
[2]) Monatshefte für Chemie 5. 61.
[3]) Repertor. d. analyt. Chemie 5. 18.

| Wasserfreies Glycerin | Specifisches Gewicht bei 12° — 14° C. | Brechungsindex bei 12·5°—12·8° C. | Wasserfreies Glycerin | Specifisches Gewicht bei 12° — 14° C. | Brechungsindex bei 12·5°—12·8° C. | Wasserfreies Glycerin | Specifisches Gewicht bei 12° — 14° C. | Brechungsindex bei 12·5°—12·8° C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 61 | 1·1610 | 1·4158 | 40 | 1·1045 | 1·3860 | 19 | 1·0471 | 1·3572 |
| 60 | 1·1582 | 1·4140 | 39 | 1·1017 | 1·3844 | 18 | 1·0446 | 1·3559 |
| 59 | 1·1556 | 1·4126 | 38 | 1·0989 | 1·3829 | 17 | 1·0422 | 1·3546 |
| 58 | 1·1530 | 1·4114 | 37 | 1·0962 | 1·3813 | 16 | 1·0398 | 1·3533 |
| 57 | 1·1505 | 1·4102 | 36 | 1·0934 | 1·3798 | 15 | 1·0374 | 1·3520 |
| 56 | 1·1480 | 1·4091 | 35 | 1·0907 | 1·3785 | 14 | 1·0349 | 1·3507 |
| 55 | 1·1455 | 1·4079 | 34 | 1·0880 | 1·3772 | 13 | 1·0332 | 1·3494 |
| 54 | 1·1430 | 1·4065 | 33 | 1·0852 | 1·3758 | 12 | 1·0297 | 1·3480 |
| 53 | 1·1403 | 1·4051 | 32 | 1·0825 | 1·3745 | 11 | 1·0271 | 1·3467 |
| 52 | 1·1375 | 1·4036 | 31 | 1·0798 | 1·3732 | 10 | 1·0245 | 1·3454 |
| 51 | 1·1348 | 1·4022 | 30 | 1·0771 | 1·3719 | 9 | 1·0221 | 1·3442 |
| 50 | 1·1320 | 1·4007 | 29 | 1·0744 | 1·3706 | 8 | 1·0196 | 1·3430 |
| 49 | 1·1293 | 1·3993 | 28 | 1·0716 | 1·3692 | 7 | 1·0172 | 1·3417 |
| 48 | 1·1265 | 1·3979 | 27 | 1·0689 | 1·3679 | 6 | 1·0147 | 1·3405 |
| 47 | 1·1238 | 1·3964 | 26 | 1·0663 | 1·3666 | 5 | 1·0123 | 1·3392 |
| 46 | 1·1210 | 1·3950 | 25 | 1·0635 | 1·3652 | 4 | 1·0098 | 1·3380 |
| 45 | 1·1183 | 1·3935 | 24 | 1·0608 | 1·3639 | 3 | 1·0074 | 1·3367 |
| 44 | 1·1155 | 1·3921 | 23 | 1·0580 | 1·3626 | 2 | 1·0049 | 1·3355 |
| 43 | 1·1127 | 1·3906 | 22 | 1·0553 | 1·3612 | 1 | 1·0025 | 1·3342 |
| 42 | 1·1100 | 1·3890 | 21 | 1·0525 | 1·3599 | | | |
| 41 | 1·1072 | 1·3875 | 20 | 1·0498 | 1·3585 | | | |

Tabelle über das specifische Gewicht und den Brechungsindex wässriger Glycerinlösungen. Nach Strohmer.

| Gewichtsprocente Glycerin | Specifisches Gewicht bei 17·5° C. | Brechungsexponent bei 17·5° C. | Gewichtsprocente Glycerin | Specifisches Gewicht bei 17·5° C. | Brechungsexponent bei 17·5° C. | Gewichtsprocente Glycerin | Specifisches Gewicht bei 17·5° C. | Brechungsexponent bei 17·5° C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 1·262 | 1·4727 | 93 | 1·244 | 1·4625 | 86 | 1·226 | 1·4523 |
| 99 | 1·259 | 1·4710 | 92 | 1·241 | 1·4608 | 85 | 1·223 | 1·4506 |
| 98 | 1·257 | 1·4698 | 91 | 1·239 | 1·4596 | 84 | 1·220 | 1·4489 |
| 97 | 1·254 | 1·4681 | 90 | 1·236 | 1·4579 | 83 | 1·218 | 1·4478 |
| 96 | 1·252 | 1·4670 | 89 | 1·233 | 1·4563 | 82 | 1·215 | 1·4461 |
| 95 | 1·249 | 1·4653 | 88 | 1·231 | 1·4551 | 81 | 1·213 | 1·4449 |
| 94 | 1·246 | 1·4636 | 87 | 1·228 | 1·4534 | 80 | 1·210 | 1·4432 |

| Gewichtsprocente Glycerin | Specifisches Gewicht bei 17·5° C. | Brechungsexponent bei 17·5° C. | Gewichtsprocente Glycerin | Specifisches Gewicht bei 17·5° C. | Brechungsexponent bei 17·5° C. | Gewichtsprocente Glycerin | Specifisches Gewicht bei 17·5° C. | Brechungsexponent bei 17·5° C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 79 | 1·207 | 1·4415 | 69 | 1·179 | 1·4257 | 59 | 1·149 | 1·4087 |
| 78 | 1·204 | 1·4398 | 68 | 1·176 | 1·4240 | 58 | 1·146 | 1·4070 |
| 77 | 1·202 | 1·4387 | 67 | 1·173 | 1·4223 | 57 | 1·144 | 1·4059 |
| 76 | 0·199 | 1·4370 | 66 | 1·170 | 1·4206 | 56 | 1·142 | 1·4048 |
| 75 | 0·196 | 1·4353 | 65 | 1·167 | 1·4189 | 55 | 1·140 | 1·4036 |
| 74 | 1·193 | 1·4336 | 64 | 1·163 | 1·4167 | 54 | 1·137 | 1·4019 |
| 73 | 1·190 | 1·4319 | 63 | 1·160 | 1·4150 | 53 | 1·135 | 1·4008 |
| 72 | 1·188 | 1·4308 | 62 | 1·157 | 1·4133 | 52 | 1·133 | 1·3997 |
| 71 | 1·185 | 1·4291 | 61 | 1·154 | 1·4116 | 51 | 1·130 | 1·3980 |
| 70 | 1·182 | 1·4274 | 60 | 1·151 | 1·4099 | 50 | 1·128 | 1·3969 |

Tabelle über die specifischen Gewichte und die Brechungsexponenten wässriger Glycerinlösungen. Nach Skalweit.

| Procente Glycerin | Spec. Gew. bei 15° C. | n (D) bei 15° C. | Procente Glycerin | Spec. Gew. bei 15° C. | n (D) bei 15° C. | Procente Glycerin | Spec. Gew. bei 15° C. | n (D) bei 15° C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·0000 | 1·3330 | 18 | 1·0440 | 1·3555 | 36 | 1·0912 | 1·3799 |
| 1 | 1·0024 | 1·3342 | 19 | 1·0465 | 1·3568 | 37 | 1·0939 | 1·3813 |
| 2 | 1·0048 | 1·3354 | 20 | 1·0490 | 1·3581 | 38 | 1·0966 | 1·3827 |
| 3 | 1·0072 | 1·3366 | 21 | 1·0516 | 1·3594 | 39 | 1·0993 | 1·3840 |
| 4 | 1·0096 | 1·3378 | 22 | 1·0542 | 1·3607 | 40 | 1·1020 | 1·3854 |
| 5 | 1·0120 | 1·3390 | 23 | 1·0568 | 1·3620 | 41 | 1·1047 | 1·3868 |
| 6 | 1·0144 | 1·3402 | 24 | 1·0594 | 1·3633 | 42 | 1·1074 | 1·3882 |
| 7 | 1·0168 | 1·3414 | 25 | 1·0620 | 1·3647 | 43 | 1·1101 | 1·3896 |
| 8 | 1·0192 | 1·3426 | 26 | 1·0646 | 1·3660 | 44 | 1·1128 | 1·3910 |
| 9 | 1·0216 | 1·3439 | 27 | 1·0672 | 1·3674 | 45 | 1·1155 | 1·3924 |
| 10 | 1·0240 | 1·3452 | 28 | 1·0698 | 1·3687 | 46 | 1·1182 | 1·3938 |
| 11 | 1·0265 | 1·3464 | 29 | 1·0724 | 1·3701 | 47 | 1·1209 | 1·3952 |
| 12 | 1·0290 | 1·3477 | 30 | 1·0750 | 1·3715 | 48 | 1·1236 | 1·3966 |
| 13 | 1·0315 | 1·3490 | 31 | 1·0777 | 1·3729 | 49 | 1·1263 | 1·3981 |
| 14 | 1·0340 | 1·3503 | 32 | 1·0804 | 1·3743 | 50 | 1·1290 | 1·3996 |
| 15 | 1·0365 | 1·3516 | 33 | 1·0831 | 1·3757 | 51 | 1·1318 | 1·4010 |
| 16 | 1·0390 | 1·3529 | 34 | 1·0858 | 1·3771 | 52 | 1·1346 | 1·4024 |
| 17 | 1·0415 | 1·3542 | 35 | 1·0885 | 1·3785 | 53 | 1·1374 | 1·4039 |

| Procente Glycerin | Spec. Gew. bei 15° C. | n(D) bei 15° C. | Procente Glycerin | Spec. Gew. bei 15° C. | n(D) bei 15° C. | Procente Glycerin | Spec. Gew. bei 15° C. | n(D) bei 15° C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 54 | 1·1402 | 1·4054 | 70 | 1·1855 | 1·4295 | 86 | 1·2287 | 1·4535 |
| 55 | 1·1430 | 1·4069 | 71 | 1·1882 | 1·4309 | 87 | 1·2314 | 1·4550 |
| 56 | 1·1458 | 1·4084 | 72 | 1·1909 | 1·4324 | 88 | 1·2341 | 1·4565 |
| 57 | 1·1486 | 1·4099 | 73 | 1·1936 | 1·4339 | 89 | 1·2368 | 1·4580 |
| 58 | 1·1514 | 1·4104 | 74 | 1·1963 | 1·4354 | 90 | 1·2395 | 1·4595 |
| 59 | 1·1542 | 1·4129 | 75 | 1·1990 | 1·4369 | 91 | 1·2421 | 1·4610 |
| 60 | 1·1570 | 1·4144 | 76 | 1·2017 | 1·4384 | 92 | 1·2447 | 1·4625 |
| 61 | 1·1599 | 1·4160 | 77 | 1·2044 | 1·4399 | 93 | 1·2473 | 1·4640 |
| 62 | 1·1628 | 1·4175 | 78 | 1·2071 | 1·4414 | 94 | 1·2499 | 1·4655 |
| 63 | 1·1657 | 1·4190 | 79 | 1·2098 | 1·4429 | 95 | 1·2525 | 1·4670 |
| 64 | 1·1686 | 1·4205 | 80 | 1·2125 | 1·4444 | 96 | 1·2550 | 1·4684 |
| 65 | 1·1715 | 1·4220 | 81 | 1·2152 | 1·4460 | 97 | 1·2575 | 1·4698 |
| 66 | 1·1743 | 1·4235 | 82 | 1·2179 | 1·4475 | 98 | 1·2600 | 1·4712 |
| 67 | 1·1771 | 1·4250 | 83 | 1·2206 | 1·4490 | 99 | 1·2625 | 1·4728 |
| 68 | 1·1799 | 1·4265 | 84 | 1·2233 | 1·4505 | 100 | 1·2650 | 1·4742 |
| 69 | 1·1827 | 1·4280 | 85 | 1·2260 | 1·4520 | | | |

Diese Tabellen geben selbstverständlich nur bei den bezeichneten Temperaturen genaue Resultate, indem sich der Brechungsindex mit der Temperatur ändert. Van der Willigen fand z. B. folgende Aenderungen der Brechungsindices für je 1° C. Temperaturerhöhung.

| Spec. Gewicht des Glycerins | Aenderung des Brechungsindex |
|---|---|
| 1·24049 | 0·00025 |
| 1·19286 | 0·00023 |
| 1·16270 | 0·00022 |
| 1·11463 | 0·00021 |
| 1·2535 | 0·00032[1]) |

Für reines Wasser ist die Aenderung 0·00008 für 1° C.

Lenz hat folgendes Verfahren vorgeschlagen, welches die Refractometerbestimmungen unabhängig von kleinen Schwankungen in der Justirung des Index macht und den Einfluss der Temperatur bedeutend herabmindert. Man beobachtet nämlich 1) die Refraction der betreffenden Lösung und 2) direct hinterher, somit bei derselben Temperatur, die Refraction reinen Wassers. Die Differenzen finden sich mit den ihnen zugehörigen Procentgehalten der Lösungen an reinem Glycerin in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

[1]) Die letzte Angabe rührt von Listing her.

**Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wässriger Glycerinlösungen und reinen Wassers. Nach Lenz.**

| $D_n$[1]) Glycerin — $D_n$ Wasser | Gewichtsprocente Glycerin | $D_n$ Glycerin — $D_n$ Wasser | Gewichtsprocente Glycerin | $D_n$ Glycerin — $D_n$ Wasser | Gewichtsprocente Glycerin | $D_n$ Glycerin — $D_n$ Wasser | Gewichtsprocente Glycerin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·1424 | 100 | 0·1061 | 75 | 0·0663 | 50 | 0·0318 | 25 |
| 0·1410 | 99 | 0·1046 | 74 | 0·0659 | 49 | 0·0315 | 24 |
| 0·1395 | 98 | 0·1032 | 73 | 0·0645 | 48 | 0·0302 | 23 |
| 0·1381 | 97 | 0·1018 | 72 | 0·0630 | 47 | 0·0288 | 22 |
| 0·1366 | 96 | 0·1003 | 71 | 0·0616 | 46 | 0·0275 | 21 |
| 0·1352 | 95 | 0·0987 | 70 | 0·0601 | 45 | 0·0261 | 20 |
| 0·1337 | 94 | 0·0970 | 69 | 0·0587 | 44 | 0·0238 | 19 |
| 0·1323 | 93 | 0·0952 | 68 | 0·0572 | 43 | 0·0225 | 18 |
| 0·1308 | 92 | 0·0933 | 67 | 0·0556 | 42 | 0·0212 | 17 |
| 0·1294 | 91 | 0·0915 | 66 | 0·0541 | 41 | 0·0199 | 16 |
| 0·1279 | 90 | 0·0897 | 65 | 0·0526 | 40 | 0·0186 | 15 |
| 0·1264 | 89 | 0·0889 | 64 | 0·0510 | 39 | 0·0173 | 14 |
| 0·1250 | 88 | 0·0861 | 63 | 0·0495 | 38 | 0·0160 | 13 |
| 0·1235 | 87 | 0·0842 | 62 | 0·0479 | 37 | 0·0146 | 12 |
| 0·1221 | 86 | 0·0824 | 61 | 0·0464 | 36 | 0·0133 | 11 |
| 0·1206 | 85 | 0·0806 | 60 | 0·0451 | 35 | 0·0120 | 10 |
| 0·1191 | 84 | 0·0792 | 59 | 0·0438 | 34 | 0·0108 | 9 |
| 0·1177 | 83 | 0·0780 | 58 | 0·0424 | 33 | 0·0096 | 8 |
| 0·1162 | 82 | 0·0768 | 57 | 0·0411 | 32 | 0·0083 | 7 |
| 0·1148 | 81 | 0·0757 | 56 | 0·0398 | 31 | 0·0071 | 6 |
| 0·1133 | 80 | 0·0745 | 55 | 0·0385 | 30 | 0·0058 | 5 |
| 0·1119 | 79 | 0·0731 | 54 | 0·0372 | 29 | 0·0046 | 4 |
| 0·1104 | 78 | 0·0717 | 53 | 0·0358 | 28 | 0·0033 | 3 |
| 0·1090 | 77 | 0·0702 | 52 | 0·0345 | 27 | 0·0021 | 2 |
| 0·1075 | 76 | 0·0688 | 51 | 0·0332 | 26 | 0·0008 | 1 |
| | | | | | | 0·0000 | 0 |

### 3. Aus der Dampfspannung.

Gerlach[2]) hat ein Vaporimeter construirt, mit welchem man die Dampfspannung wässriger Glycerinlösungen leicht bestimmen kann, und eine Tabelle entworfen, welche die den Dampfspannungen entsprechenden Glyceringehalte angibt.

---

[1]) $D_n$ ist der Brechungsindex (n) für die Natriumlinie D, welchen die Refractometer direkt angeben.

[2]) Chemische Industrie 7. 277.

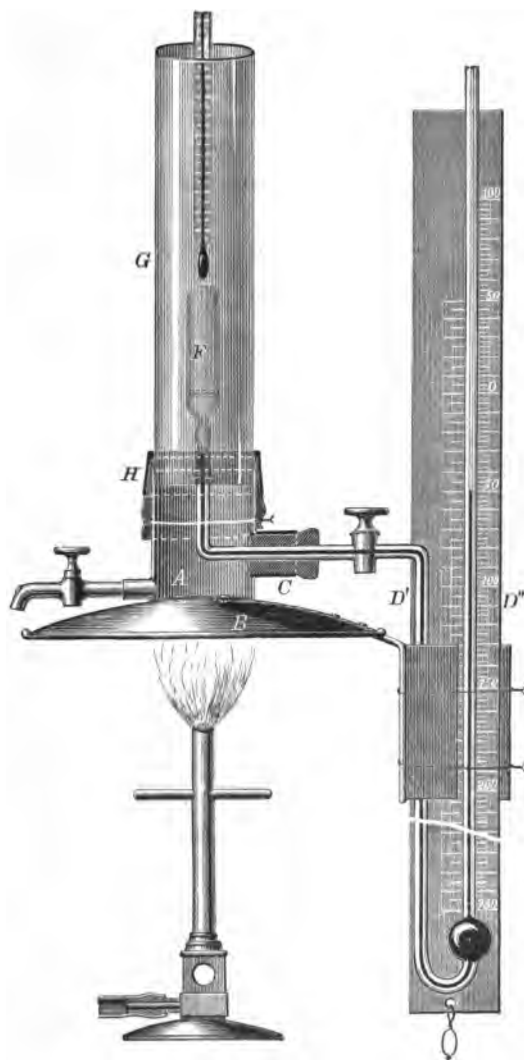



Fig. 14.

Der Apparat[1]) (Fig. 14) besitzt folgende Einrichtung:
Das Vaporimetergestell besteht aus einer Hülse A von Roth-

[1]) Zu beziehen bei Herrn F. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger in Bonn.

kupfer oder Neusilber, welche auf den Teller B aus gleichem Metall aufgenietet ist. In die Oeffnung C wird das Glasrohr D' D'' mit einem Gummistopfen eingesetzt. Der Glascylinder G lässt sich durch ein Stück dicken Gummischlauchs mit A verbinden. Zur Sicherung des Verschlusses ist dasselbe einerseits mit Draht an A angebunden, und kann andererseits durch den konischen Metallring H fest an den Glascylinder angedrückt werden.

Zur Ausführung des Versuches verfährt man in folgender Weise:

Man nimmt den Glascylinder G und das Fläschchen F ab, entfernt auch den Conus aus dem in das Rohr $D_1$ eingesetzten Glashahn und hängt das Instrument an der am unteren Ende des Skalenlineales angebrachten Drahtschlinge, also umgekehrt auf. Sodann schwenkt man F mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gut aus und füllt so viel Quecksilber ein, dass es genau bis zu einer an der engsten Stelle des Halses angebrachten Marke reicht. Man giesst etwas von der Glycerinprobe auf, schüttelt um und saugt die Flüssigkeit einige Male mit einem fein ausgezogenen Glasrohr vom Quecksilber ab. Dann füllt man ganz voll, lässt stehen, bis alle Luftblasen entwichen sind, und setzt nun das Fläschchen an das in seinen Hals eingeschliffene Ende des Rohres D' an. Wenn keine Flüssigkeit mehr durch den Glashahn abtropft, setzt man den Conus wieder in denselben ein, kehrt das Vaporimeter um, setzt G auf, füllt den durch A und G gebildeten Raum mit Wasser und erhitzt das Bad zum Sieden, wobei sich aus der Probe Dampf entwickelt, durch welchen das Quecksilber erst in das Rohr D', dann in die am Fusse von D'' angebrachte Kugel und endlich in das Steigrohr D'' selbst gedrückt wird. Dabei treibt das Quecksilber einen Faden von Glycerinlösung vor sich her, welcher stets gleich lang ist, was durch das Herausnehmen des Glashahnes vor dem Ansetzen des Fläschchens bewirkt wurde, so dass sein Einfluss vernachlässigt werden kann.

Enthielt das Fläschchen reines Wasser, so wird das Quecksilber in D'' bei diesem Versuche gerade so weit steigen, dass die Quecksilberkuppen im Fläschchen und im Steigrohr das gleiche Niveau haben, weil der Dampfdruck des Wassers bei der Siedetemperatur genau gleich dem Atmosphärendruck ist. Dieser Punkt wurde in der Scala mit Null bezeichnet, und die Millimetertheilung nach unten hin aufgetragen. Seine Lage ist bei allen Barometerständen dieselbe, da eine Aenderung des Luftdruckes die Siede-

temperatur des Wassers im Mantel und die Spannkraft der in F entwickelten Dämpfe in gleicher Weise beeinflusst.

Bei der Prüfung der Glycerinlösung verfährt man genau in derselben Weise. Der Nullpunkt der Scala wird aber jetzt durch den Quecksilberfaden nicht erreicht sein. Die an der Scala direct abgelesene Abnahme des Druckes bedarf noch einer Correctur, indem der Stand des Quecksilbers im Vaporimeterfläschchen ein höherer ist als früher und diese Erhöhung noch zu der Angabe der Scala hinzuaddirt werden muss. Bei jedem Instrumente ist nun angegeben, welche Erhöhung der Quecksilberfaden von 0—500 mm in dem cylindrischen Vaporimeterfläschchen bedingt, und daraus lässt sich die Erhöhung für jeden Stand des Quecksilbers berechnen.

Es sei z. B.

| | | |
|---|---|---|
| Die Erhöhung des Niveaus im Fläschchen für den Quecksilberfaden von 0—500 mm . . . . . | 21 | mm |
| Der beobachtete Quecksilberstand an der Scala des Vaporimeters . . . . . . . . . . . . . . | 492 | - |
| Somit berechnet sich die Erhöhung des Quecksilberstandes im Fläschchen für 492 mm aus der Proportion 500 : 21 = 492 : x, sie beträgt . . . . | 20·6 | - |
| Die wirkliche Verminderung der Spannkräfte der Glycerinlösung ist demnach . . . . . . . | 512·6 | - |

Somit enthält die Probe nach der auf S. 174 stehenden Tabelle 90 Procente Glycerin.

Um die Dampfbildung bei concentrirteren Glycerinlösungen (von 70 % an) hervorzurufen, setzt man an das Steigrohr ein Glasrohr mit Gummischlauch an und saugt. Dann geht die Dampfbildung genügend vor sich. Nur bei reinem Glycerin versagt auch dieses Mittel.

### 4. Durch Eindampfen.

S. 85 ist eine Methode der Glycerinbestimmung in Fetten beschrieben worden, welche sich darauf gründet, dass man die Lösung, welche auch noch anorganische Salze enthält, eindampft, den syrupösen Rückstand mit Aether-Alkohol extrahirt, das Lösungsmittel abdampft, den Rückstand bei 100° trocknet und als Glycerin wägt.

Man erhält dabei Resultate, welche leicht um 10 bis 20 Procente zu niedrig sein können, weil sich das Glycerin sowohl beim Eindampfen auf dem Wasserbade, als auch beim Trocknen bei 100° merklich verflüchtigt.

## Specifische Gewichte und Siedepunkte der Glycerinlösungen, sowie die Spannkraft der Dämpfe dieser Lösungen bei 100° C. Nach Gerlach.

| Gewichtstheile Glycerin in 100 Theilen der Lösung | Gewichtstheile Glycerin bei 100 Theilen Wasser | Specifisches Gewicht der Glycerinlösungen | | Siedetemperatur bei 760 mm Barometerstand | Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | bei 15° C. Wasser von 15° C. = 1 | bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1 | | Verminderte Spannkraft gegen Wasserdampf | Spannkraft bei 760 mm Barometerstand |
| | | | | Celsius | mm | mm |
| 100 | Glycerin | 1·2653 | 1·2620 | 290° | 696 | 64 |
| 99 | 9900 | 1·2628 | 1·2594 | 239 | 673 | 87 |
| 98 | 4900 | 1·2602 | 1·2568 | 208 | 653 | 107 |
| 97 | 3233·333 | 1·2577 | 1·2542 | 188 | 634 | 126 |
| 96 | 2400 | 1·2552 | 1·2516 | 175 | 616 | 144 |
| 95 | 1900 | 1·2526 | 1·2490 | 164 | 598 | 162 |
| 94 | 1566·666 | 1·2501 | 1·2464 | 156 | 580 | 180 |
| 93 | 1328·571 | 1·2476 | 1·2438 | 150 | 562 | 198 |
| 92 | 1150 | 1·2451 | 1·2412 | 145 | 545 | 215 |
| 91 | 1011·111 | 1·2425 | 1·2386 | 141 | 529 | 231 |
| 90 | 900 | 1·2400 | 1·2360 | 138 | 513 | 247 |
| 89 | 809·090 | 1·2373 | 1·2333 | 135 | 497 | 263 |
| 88 | 733·333 | 1·2346 | 1·2306 | 132·5 | 481 | 279 |
| 87 | 669·231 | 1·2319 | 1·2279 | 130·5 | 465 | 295 |
| 86 | 614·286 | 1·2292 | 1·2252 | 129 | 449 | 311 |
| 85 | 566·666 | 1·2265 | 1·2225 | 127·5 | 434 | 326 |
| 84 | 525 | 1·2238 | 1·2198 | 126 | 420 | 340 |
| 83 | 488·235 | 1·2211 | 1·2171 | 124·5 | 405 | 355 |
| 82 | 455·555 | 1·2184 | 1·2144 | 123 | 390 | 370 |
| 81 | 426·316 | 1·2157 | 1·2117 | 122 | 376 | 384 |
| 80 | 400 | 1·2130 | 1·2090 | 121 | 364 | 396 |
| 79 | 376·190 | 1·2102 | 1·2063 | 120 | 352 | 408 |
| 78 | 354·500 | 1·2074 | 1·2036 | 119 | 341 | 419 |
| 77 | 334·782 | 1·2046 | 1·2009 | 118·2 | 330 | 430 |
| 76 | 316·666 | 1·2018 | 1·1982 | 117·4 | 320 | 440 |
| 75 | 300 | 1·1990 | 1·1955 | 116·7 | 310 | 450 |
| 74 | 284·615 | 1·1962 | 1·1928 | 116 | 300 | 460 |
| 73 | 270·370 | 1·1934 | 1·1901 | 115·4 | 290 | 470 |
| 72 | 257·143 | 1·1906 | 1·1874 | 114·8 | 280 | 480 |
| 71 | 244·828 | 1·1878 | 1·1847 | 114·2 | 271 | 489 |
| 70 | 233·333 | 1·1850 | 1·1820 | 113·6 | 264 | 496 |
| 65 | 185·714 | 1·1710 | 1·1685 | 111·3 | 227 | 553 |

| Gewichtstheile Glycerin in 100 Theilen der Lösung | Gewichtstheile Glycerin bei 100 Theilen Wasser | Specifisches Gewicht der Glycerinlösungen | | Siedetemperatur bei 760 mm Barometerstand | Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | bei 15° C. Wasser von 15° C. = 1 | bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1. | | Verminderte Spannkraft gegen Wasserdampf | Spannkraft bei 760 mm Barometerstand |
| | | | | Celsius | mm | mm |
| 60 | 150 | 1·1570 | 1·1550 | 109 | 195 | 565 |
| 55 | 122·222 | 1·1430 | 1·1415 | 107·5 | 167 | 593 |
| 50 | 100 | 1·1290 | 1·1280 | 106 | 142 | 618 |
| 45 | 81·818 | 1·1155 | 1·1145 | 105 | 121 | 639 |
| 40 | 66·666 | 1·1020 | 1·1010 | 104 | 103 | 657 |
| 35 | 53·846 | 1·0885 | 1·0875 | 103·4 | 85 | 675 |
| 30 | 42·857 | 1·0750 | 1·0740 | 102·8 | 70 | 690 |
| 25 | 33·333 | 1·0620 | 1·0610 | 102·3 | 56 | 704 |
| 20 | 25 | 1·0490 | 1·0480 | 101·8 | 43 | 717 |
| 10 | 11·111 | 1·0245 | 1·0235 | 100·9 | 20 | 740 |
| 0 | 0 | 1·0000 | 1·0000 | 100 | 0 | 760 |

Clausnizer[1]) hat unter dem Titel „Zur Glycerinbestimmung im Biere" eine Untersuchung veröffentlicht, die viele schätzenswerthe Daten über das Verhalten des Glycerins enthält. Aus seinen Versuchen folgt:

1. Wasserhaltiges Glycerin kann durch Stehen über Schwefelsäure im Vacuum vollständig getrocknet werden, das Glycerin verdampft nicht im Vacuum.

2. Beim Erhitzen von 5 Gramm getrockneten Glycerins auf dem Wasserbade entweichen regelmässig in je 2 Stunden 0·1 Gramm, d. i. 2 Procente, also nach 10 Stunden schon 10 Procente.

3. In einem Kölbchen, welches mit einer Papierkappe verschlossen ist, kann Glycerin im Luftbade bei 100—110° vollständig getrocknet werden, ohne dass merkliche Mengen Glycerin entweichen, die Abnahme beträgt in je 2 Stunden 1 bis höchstens 2·2 Milligramm.

Somit soll bei quantitativen Bestimmungen des Glycerins durch Eindampfen das Trocknen entweder im Vacuum oder im bedeckten Kölbchen vorgenommen werden. Immerhin bleibt aber der beim Eindampfen selbst stattfindende Glycerinverlust nicht unbeträchtlich. Auch diesen kann man vermeiden, wenn man die Glycerinlösung mit einer genügenden Menge von Kalkhydrat eindampft, indem sich dann Glycerinkalk bildet. Gleichzeitig setzt man etwas Marmor

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 20. 65.

oder Sand hinzu. Dem Rückstande kann das Glycerin mit wasserhaltigem Alkohol entzogen werden. Die weingeistige Lösung wird sodann im schiefliegenden Kolben auf schwach geheiztem Wasserbade abgedampft und der Rückstand so lange auf 100—110° erhitzt, bis die Abnahme in 2 Stunden höchstens noch 2 Milligramm beträgt.

Die Methode bleibt jedoch immer umständlich und gibt keine scharfen Resultate, wesshalb sie für die Gehaltsbestimmung wässriger Glycerinlösungen nicht angewendet wird.

Morawski[1]) bestimmt den Glyceringehalt reiner wässriger Lösungen durch Eindampfen über Bleioxyd, wodurch ebenfalls eine Verflüchtigung des Glycerins verhindert wird, indem sich Glycerinmonoplumbat (s. S. 19) bildet.

50 bis 60 Gramm Bleioxyd werden in einer Porzellanschale bei 130 bis 150° C. getrocknet und sammt der Schale gewogen. Dann lässt man 2 bis 3 Gramm Glycerin zutröpfeln, mischt gut durch, putzt das Pistill möglichst gut ab und trocknet nun 6 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure, 1 Stunde bei 100° und 2 Stunden bei 120—130° C. im Luftbade. Die Gewichtszunahme mit 1·2432 $\left(=\frac{C_3H_8O_3}{C_3H_6O_2}=\frac{92}{74}\right)$ multiplicirt gibt die Menge des im untersuchten Glycerin enthaltenen reinen Glycerins. Die Resultate sind ziemlich befriedigend, die Differenzen betragen im Durchschnitt 0·7, im Maximum 1·5 Procent.

Diese Abweichungen schreibt Morawski folgenden Umständen zu: 1. Das Bleioxyd enthält etwas Mennige. 2. Das Trocknen wurde nicht in kohlensäurefreier Luft vorgenommen. 3. Die Controle wurde mit der nicht ganz genauen Dichtentabelle von Champion und Pellet vorgenommen.

### 5. Durch Ueberführung in Oxalsäure.

Dieses Verfahren ist S. 88 genau beschrieben. Von concentrirten Glycerinlösungen werden 0·2—0·4 Gramm, von verdünnten entsprechend mehr, in ca. 500 ccm Wasser unter Zusatz von 10 Gramm Kalihydrat mit Permanganat oxydirt. Die Methode eignet sich am besten für sehr verdünnte Glycerinlösungen, indem bei denselben die physikalischen Methoden nicht mehr anwendbar sind. Man kann damit z. B. den Glyceringehalt einer Lösung, welche nur 0·03 Procente Glycerin enthält, noch auf ca. 0·0003 Procent genau bestimmen.

[1]) Journal f. prakt. Chemie 22. 416.

### 6. Aus dem Lösungsvermögen für Kupferoxyd.[1])

In einem graduirten Cylinder von 100 ccm Inhalt, welcher etwas über dem Theilstriche 50 ein seitliches Ablassrohr mit Glashahn angesetzt hat, wird 1 Gramm Glycerin mit 50 ccm starker Kalilauge (1 Theil Kalihydrat, 2 Theile Wasser) übergossen und unter Umschütteln so lange mit schwacher Kupfervitriollösung versetzt, bis sich ein ziemlich beträchtlicher, bleibender, blauer Niederschlag gebildet hat. Dann füllt man bis zu 100 ccm an, schüttelt, lässt nach dem Absitzen des Niederschlages einen aliquoten Theil der Flüssigkeit durch den Hahn ab und bestimmt die Menge des darin enthaltenen Kupferoxyds, z. B. durch Titration mit Cyankalium. Man säuert zuerst mit Salpetersäure an, versetzt dann mit Ammoniak in Ueberschuss und lässt auf Kupferoxyd gestellte Cyankaliumlösung bis zur Entfärbung hinzufliessen. Von der aus der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter berechneten Kupferoxydmenge hat man noch jene kleine Quantität dieses Oxydes abzuziehen, welche schon von concentrirter Kalilauge allein in Lösung gebracht wird. Man ermittelt dieselbe ein für allemal durch einen blinden Versuch ohne Glycerin.

Den Wirkungswerth des Glycerins stellt man mit reinem Glycerin fest. Die Resultate sind nach den Angaben Muter's sehr befriedigend, die Belege meist bis auf 1 Procent genau.

### 7. Durch Ueberführung in Nitroglycerin.

Champion und Pellet[2]) prüfen das für die Dynamitfabrikation bestimmte Glycerin in folgender Weise:

30 Gramm Glycerin werden mit 250 Gramm einer Mischung von 1 Theil farbloser rauchender Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure von 60° Bé nach den für die Nitroglycerindarstellung geltenden Vorschriften behandelt, das erhaltene Nitroglycerin gewaschen, über Chlornatrium filtrirt und gewogen. Die Temperatur beim Nitriren soll nicht über 30° C. steigen. Dabei geben 100 Theile reines Glycerin 194 Theile Nitroglycerin, während die theoretische Ausbeute 246·74 Theile beträgt.

---

[1]) Muter, Zeitschrift f. anlayt. Chemie 21. 130.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 14. 391.

# X.

## Untersuchung der flüssigen Fette.

Wenn sich auch die flüssigen Fette (Oele und Thrane) ihrem chemischen Verhalten nach in einige grössere, überdies nicht streng begrenzte Gruppen theilen lassen, so stehen sich doch innerhalb dieser Gruppen viele Glieder in ihrer Zusammensetzung so nahe, dass die Erkennung jedes einzelnen in Gemengen von mehreren, ja auch nur von zwei Oelen oft ausserordentlich schwierig ist. An eine quantitative Scheidung ist der Natur der Sache nach nicht zu denken, da fast sämmtliche Oele der Hauptmasse nach aus denselben chemischen Verbindungen (nämlich Olëin, Palmitin und Stearin) bestehen.

Trotzdem ist man in den meisten Fällen dazu gelangt, mit Sicherheit entscheiden zu können:

1. Aus welchem Oele eine Probe bestehe, und
2. ob es rein oder verfälscht sei.

Liegt ein Gemenge von nur zwei Oelen vor, so wird man

3. in der Regel beide Bestandtheile qualitativ nachweisen, in selteneren Fällen quantitativ bestimmen können,

wogegen sich bei Mischungen von drei oder mehr Oelen der Analyse meist unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen.

In den Abschnitten IV und VII sind die physikalischen und die allgemein verwendbaren chemischen Methoden beschrieben worden, deren man sich zur Untersuchung der Fette bedient. Im Folgenden soll ihre Anwendung zur Untersuchung der Oele besprochen werden. Liegt eine Oelprobe vor, so wählt man unter den angeführten Methoden jene aus, von welcher man nach der Natur des Falles am meisten Aufschluss erwartet (vgl. die Prüfung der einzelnen Fette im speciellen Theil), und vergleicht die bei der Durchführung gefundenen Resultate mit den in den Tabellen enthaltenen Angaben für die einzelnen Oele.

Von den mit Hilfe der physikalischen Methoden ermittelten Eigenschaften eines Oeles sind zu seiner Beurtheilung das specifische Gewicht und der Erstarrungspunkt des Oeles, ferner der Schmelz- und Erstarrungspunkt des daraus durch Verseifung abgeschiedenen Fettsäuregemisches am brauchbarsten.

Von den chemischen Methoden sind jene am wichtigsten, die sich mit der Fettsubstanz selbst befassen, so z. B. die Elaïdinprobe oder die Hübl'sche Jodtitrirung. Weniger massgebend sind jene Reactionen, in welchen die Fettsubstanzen begleitende Nebenbestandtheile der Oele, nämlich geringe Mengen von Harzen, Farbstoffen etc. eine Rolle spielen, weil die Menge und z. Th. auch die Natur dieser Verunreinigungen bei ein und demselben Oele je nach der Art seiner Gewinnung, Reinigung, der Beschaffenheit des Rohmateriales etc. sehr variiren. Hieher gehören z. B. alle Farbenreactionen. In vielen Fällen geben aber auch diese Methoden werthvolle Anhaltspunkte.

## A. Anwendung der physikalischen Methoden zur Erkennung der einzelnen Oele und Prüfung auf ihre Reinheit.

### 1. Die specifischen Gewichte der Oele.

Handelt es sich nur darum, die specifischen Gewichte zweier Oele, z. B. behufs Identificirung zu vergleichen, so kann man nach Donny[1]) die eine Probe färben, z. B. mit Alkanna, und einen Tropfen derselben langsam in die andere fallen lassen. Je nachdem der Tropfen in dem anderen Oele schwebt, untersinkt oder an der Oberfläche bleibt, ist sein spec. Gewicht gleich, grösser oder kleiner als das des anderen Oeles.

Von den Tabellen der specifischen Gewichte der Oele sei hier die von Allen[2]) und die im Pariser städtischen Laboratorium entworfene mitgetheilt, die Angaben der anderen sind bei den einzelnen Oelen angeführt.

Tabelle der specifischen Gewichte der Oele und Thrane bei 15°. Nach Allen.

| | | |
|---|---|---|
| A. Spec. Gew. unter 0·883. | 1. Flüssige Wachse (von Seethieren). | |
| | Spermacetiöl | 0·875—0·883 |
| | Oel des grossnasigen Wales | 0·876—0·880 |

[1]) Dingler's Journal 174. 78.

[2]) Mon. scient. 14. 725.

2. Unbekannter Constitution.

| | |
|---|---|
| Haifischthran | 0·865—0·867 |
| Afrikanischer Fischthran | 0·867 |

**B. 0·883—0·912.**

| | |
|---|---|
| Oel aus der Gehirnhöhle des grossnasigen Wales, Gemenge eines flüssigen Wachses mit Glyceriden | 0·908 |

**C. 0·912—0·920.**

1. Nicht trocknende Oele.

| | |
|---|---|
| Mandelöl | 0·917—0·920 |
| Erdnussöl | 0·916—0·920 |
| Olivenöl | 0·914—0·917 |
| Rüböl | 0·914—0·917 |
| Senföl | 0·914—0·920 |

2. Oele von Seethieren: Keines.

3. Oele von Landthieren.

| | |
|---|---|
| Specköl | 0·015 |
| Talgöl | 0·916 |
| Ochsenfussöl | 0·914—0·916 |
| Knochenöl | 0·914—0·916 |

**D. 0·920—0·937.**

1. Pflanzenöle.

a) Schwach trocknende, Spec. Gew. kleiner als 0·930.

| | |
|---|---|
| Cottonöl | 0·922—0·930 |
| Sesamöl | 0·923—0·924 |
| Sonnenblumenöl | 0·924—0·926 |
| Nigeröl | 0·926—0·928 |

b) Stark trocknende.

| | |
|---|---|
| Hanföl | 0·925—0·931 |
| Leinöl | 0·930—0·935 |
| Mohnöl | 0·924—0·937 |
| Nussöl | 0·925—0·926 |

2. Oele von Seethieren.

| | |
|---|---|
| Dorschleberthran | 0·923—0·930 |
| Menhadenthran | 0·929—0·932 |
| Robbenthran | 0·924—0·929 |
| Meerschweinthran | 0·920—0·923 |
| Walfischthran | 0·920—0·930 |

3. Oele von Landthieren: Keines.

**E. Spec. Gew. grösser als 0·937.**

1. Pflanzenöle (Purgirmittel).

| | |
|---|---|
| Crotonöl | 0·942—0·943 |
| Ricinusöl | 0·960—0·960 |
| Gekochtes Leinöl | |

2. Oele von Landthieren: Keines.

Tabelle der specifischen Gewichte der Oele bei 15° C.[1])

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mandelöl | 0·917 | Olivenöl ordinär | 0·916 |
| Erdnussöl | 0·017 | Sesamöl | 0·9226 |
| Colzaöl | 0·9154 | Norwegischer Walfisch-thran | 0·9257 |
| Cottonöl (weiss) | 0·9254 | Südseethran | 0·927 |
| „ (braun) | 0·930 | Amerikanischer Walfisch-thran | 0·925 |
| Bucheckernöl | 0·922 | Leberthran, blond | 0·928 |
| Leinöl | 0·9325 | „ braun | 0·9254 |
| Leindotteröl | 0·9252 | Ochsenfussöl | 0·9142 |
| Winterrapsöl | 0·9152 | Hammelfussöl | 0·9187 |
| Sommerrapsöl | 0·9164 | Talgöl | 0·9029 |
| Nussöl | 0·926 | | |
| Mohnöl | 0·925 | | |
| Olivenöl (Jungfernöl) | 0·9163 | | |

Ranzige Oele haben ein etwas anderes specifisches Gewicht als frische, desshalb schlägt Archbutt vor, zur Untersuchung der Oele die specifischen Gewichte der aus ihnen gewonnenen Fettsäuren zu bestimmen, da man dann weit constantere Zahlen erhält. Die Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil fest, desshalb wird die Bestimmung nach der S. 53 beschriebenen Methode bei 100° C. vorgenommen.

| Fettsäuren aus: | Spec. Gewichte bei 100° C., bezogen auf Wasser von 100°. |
|---|---|
| Olivenöl | 0·8444 |
| - | 0·8429 |
| Erdnussöl | 0·8475 |
| Rapsöl | 0·8439 |
| Colzaöl | 0·8464 |
| Cottonöl | 0·8494 |
| Nigeröl | 0·8562 |
| Leinöl | 0·8599 |
| Thran | 0·8597 |
| (Palmöl)[2]) | 0·8389 |

## 2. Die Erstarrungspunkte der Oele und die Schmelz- und Erstarrungspunkte der daraus dargestellten freien Fettsäuren.

Im Berichte des Pariser städtischen Laboratoriums sind folgende Erstarrungspunkte der Oele angegeben[3]).

[1]) Bericht des pariser chemischen Laboratoriums für 1884.

[2]) Bei gewöhnlicher Temperatur fest.

[3]) Vergl. auch Chateau-Hartmann: Die Fette S. 194

| | Erstarrt bei: | | Erstarrt bei: |
|---|---|---|---|
| Olivenöl | + 2 °C. | Bucheckernöl | — 17·5° C. |
| Leberthran | 0 - | Leindotteröl | — 18 - |
| Rüböl | — 3·75 - | Mohnöl | — 18 - |
| Colzaöl | — 6·25 - | Leinöl | — 27·5 - |
| Erdnussöl | — 7 - | Hanföl | — 27·5 - |
| Mandelöl | — 10 - | | |

Die erstarrten Oele schmelzen nach Glässner[1]):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hanföl | bei — 27 °C. | Colzaöl | — 4 °C. |
| Ricinusöl | — 18 - | Sesamöl | — 5 - |
| Leinöl | — 16 bis — 20 - | Olivenöl | + 2·5 - |
| Sonnenblumenöl | — 16 - | Schmalzöl | + 6 bis + 8 - |
| Rapsöl | — 6 - | Mandelöl | — 20 - — 25 - |

Zur Unterscheidung der Oele von einander eignen sich besser die Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren.

Bach[2]) fand folgende Werthe:

| Fettsäuren aus: | Schmelzen bei: | Erstarren bei: |
|---|---|---|
| Olivenöl | 26·5—28·5° C. | Nicht unter 22 °C. |
| Cottonöl | 38·0 - | - 35 - |
| Sesamöl | 35·0 - | - 32·5 - |
| Erdnussöl | 33·0 - | - 31·0 - |
| Sonnenblumenöl | 23·0 - | - 17·0 - |
| Rüböl | 20·7 - | - 15·0 - |
| Ricinusöl | 13·0 - | - 2·0 - |

Bach füllt die Fettsäuren in ein enges, dünnwandiges Probirröhrchen, lässt sie erstarren und erwärmt das Röhrchen in einem mit Wasser gefüllten Becherglas mit einem kleinen Flämmchen.

Man rührt die Fettmasse mit einem Thermometer gelinde um und notirt den Punkt, bei dem die ganze Masse vollkommen klar wird, als Schmelzpunkt, und denjenigen, bei welchem sich um das Quecksilbergefäss Wolken zu bilden anfangen, als Erstarrungspunkt.

Bensemann[3]) findet unter Anwendung seines S. 57 beschriebenen Verfahrens zur Schmelzpunktsbestimmung folgende Werthe:

---

1) Arch. d. Pharm. 249. 201.
2) Chemiker Ztg. 7. 356.
3) Repertor. f. analyt. Chemie 4. 165.

| | Anfang des Schmelzens des Fettes. | Anfang des Schmelzens der Fettsäuren. | Ende des Schmelzens der Fettsäuren. |
|---|---|---|---|
| Butterfett | 34—35° C. | 42—43° C. | 45—46° C. |
| Sesamöl | — | 25—26 - | 29—30 - |
| Cottonöl | — | 39—40 - | 42—43 - |
| Baumöl | — | 23—24 - | 26—27 - |
| Rüböl | — | 18—19 - | 21—22 - |
| Erdnussöl | — | 31—32 - | 34—35 - |
| Cacaofett | 25—26° C. | 48—49 - | 51—52 - |
| - | 28—29 - | 49—50 - | 52—53 - |

Der Schmelzpunkt der Säuren aus Cottonöl liegt bemerkenswerth hoch, was um so auffallender ist, als das Oel wenig Stearin und Palmitin enthält, indem es sonst fest sein müsste.

### 3. Andere physikalische Eigenschaften der Oele, welche zu ihrer Erkennung benutzt werden.

Es sind noch einige andere physikalische Methoden vorgeschlagen worden, um die flüssigen Fette auf ihre Abstammung oder Reinheit zu prüfen.

Tomlinson, sowie auch Hallwachs[1]) geben z. B. an, dass man für jedes Oel charakteristische, zum Theil mit irisirenden Rändern umgebene Figuren bekomme, wenn man davon einen Tropfen auf Wasser fallen lasse.

Auf das verschiedene Leitungsvermögen für Elektricität hat zuerst Rousseau, dann Palmieri ein Verfahren zur Unterscheidung des Olivenöles von allen anderen Oelen gegründet.

Das verschiedene Verhalten der Oele im Spectralapparate ist von Nickels, Mylius und zuletzt von Doumer und Thibaut zu ihrer Unterscheidung benutzt worden. Die beobachteten Absorptionsspectren sind natürlich nur von der Natur der in den Oelen enthaltenen Farbstoffe abhängig, somit besitzt diese Methode keinen viel grösseren Grad von Zuverlässigkeit als die Farbenreactionen, welche beim Vermischen mit Säuren, Alkalien etc. eintreten.

Doumer[2]) theilt die Oele nach ihren Spectren in vier Gruppen:

1. Oele, welche das Spectrum des Chlorophylls geben: Olivenöl, Hanföl, Nussöl.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 4. 252.

[2]) Chemiker Zeitung 9. 534.

2. Oele, die keinen Theil des Spectrums absorbiren: Ricinusöl, Mandelöl (aus süssen, sowie aus bitteren Mandeln).

3. Oele, die alle chemisch wirksamen Strahlen absorbiren. Roth, Orange, Gelb und die Hälfte des Grün bleiben unverändert, alles andere wird absorbirt: Rapsöl, Rübsenöl, Leinöl, Senföl.

4. Diese Classe scheint eine Modification der vorigen zu sein. Die Absorption tritt bandenweise im chemisch wirksamen Theil des Spectrums auf: Sesamöl, Erdnussöl, Mohnöl, Cottonöl.

### B. Die verschiedene Löslichkeit der Oele als Mittel zu ihrer Unterscheidung.

Die verschiedene Löslichkeit der Oele in Alkohol und in Eisessig kann in manchen Fällen zu ihrer Unterscheidung dienen.

Ricinusöl und Olivenkernöl sind die einzigen Oele, welche sich in kaltem Alkohol leicht lösen, alle übrigen sind darin nahezu unlöslich oder sehr schwer löslich.

Valenta[1]) unterscheidet die Fette an ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eisessig.

Wir führen an dieser Stelle auch das auf die festen Fette Bezügliche an.

Gleiche Volumina Oel und Eisessig von der Dichte 1·0562 werden in einem Proberöhrchen innig mit einander gemengt und, wenn keine Lösung eintritt, erwärmt. Hiebei lösen sich:

1. Vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20° C.): Olivenkernöl und Ricinusöl.

2. Vollkommen oder fast vollkommen bei Temperaturen von 23° bis zum Siedepunkte des Eisessigs: Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosnussöl, Palmkernöl, Illipeöl, Olivenöl, Cacaobutter, Sesamöl, Kürbiskernöl, Mandelöl, Cottonöl, Rüllöl, Arachisöl, Aprikosenkernöl, Rindstalg, amerikanisches Knochenfett, Leberthran und Presstalg.

3. Unvollkommen bei der Siedetemperatur des Eisessigs: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl (Cruciferenöle).

Behufs Unterscheidung der einzelnen Fette der zweiten Gruppe werden gleiche Volumina Fett und Eisessig in einem Proberöhrchen langsam unter Umschütteln bis zur völlig klaren Lösung erwärmt; dann bringt man ein Thermometer in die Flüssigkeit, lässt abkühlen und notirt den Punkt, bei welchem sich die Lösung zu trüben beginnt.

---

[1]) Dingler's Journal 252. 297.

Dadurch kann man, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, die Fette der zweiten Gruppe noch in zwei Untergruppen scheiden, deren eine Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosnussöl, Palmkernöl, und Illipeöl umfasst, während die andere von den übrigen angeführten Pflanzenölen, der Cacaobutter und den thierischen Fetten gebildet wird.

Tabelle über die Löslichkeit der Fette in Eisessig.

| Name des Fettes | Spec. Gew. bei 15° C. | Die Lösung in gleichen Theilen Eisessig (D = 1·0562 trübt sich bei | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| Palmöl | — | 23° C. | Frisches Fett |
| Lorbeeröl | — | 26 bis 27° | Altes ranziges Fett |
| Muscatbutter | — | 27° | |
| Cocosnussöl | — | 40° | |
| Palmkernöl | — | 48° | Altes ranziges Fett |
| Illipeöl | 0·9175 | 64·5° | Im Laboratorium aus den Samen von Bassia longifolia gewonnen |
| Grünes Olivenöl | 0·9173 | 85° | Oel zweiter Pressung, enthält wahrscheinlich Olivenkernöl in nicht unbedeutender Menge |
| Cacaobutter | — | 105° | |
| Sesamöl | 0·9213 | 107° | |
| Kürbiskernöl | 0·9241 | 108° | Rohes Oel ungarischer Herkunft |
| Mandelöl | 0·9186 | 110° | Aus süssen Mandeln |
| Cottonöl | 0·9228 | 110° | |
| Rüllöl | 0·9248 | 110° | Rohes Oel aus Ungarn |
| Olivenöl (gelb) | 0·9149 | 111° | Oel erster Pressung |
| Arachisöl | 0·9193 | 112° | desgleichen |
| Aprikosenkernöl | 0·9191 | 114° | desgleichen |
| Rindstalg | — | 95° | Sehr schöner harter Talg |
| Amerik. Knochenfett | — | 90 bis 95° | |
| Leberthran | — | 101° | |
| Presstalg | — | 114° | Schmelzpunkt 55·8°. Sehr hart und rein |

Die Temperaturen, bei welchen die Trübung der Eisessiglösung beginnt, sind beträchtlichen Schwankungen unterworfen, die hauptsächlich von dem verschiedenen Gehalt der Fette an freien Fettsäuren bedingt sind. Die Tabelle selbst enthält ein Olivenöl, bei welchem die Ausscheidung bei 85°, ein anderes, bei welchem sie bei 111° beginnt. Trotzdem wird die Methode in Verbindung mit anderen zur Erkennung der Oele werthvolle Dienste leisten können.

Man vermeidet die genannte Fehlerquelle, wenn man nach Bach[1]) nicht die Löslichkeit der Oele, sondern die ihrer Fettsäuren untersucht.

Als Lösungsmittel wird die genau nach der Vorschrift von David (S. 81) bereitete Alkohol-Essigsäure benutzt. Man versetzt dieselbe mit 1 bis 2 Gramm Stearinsäure und verwendet die überstehende klare Lösung. Man gibt zunächst 1 ccm Fettsäuren in eine kleine in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte Röhre, fügt 15 ccm Alkohol-Essigsäure hinzu, schüttelt tüchtig um, und lässt bei 15° ruhig stehen. Die Säuren aus reinem Olivenöl lösen sich klar auf, die aus Cottonöl bleiben ungelöst, die durch gelindes Erwärmen erhaltene Lösung erstarrt bei 15° zu einer weissen Gallerte. Aehnlich verhält sich Sesamöl und Arachisöl. Die Fettsäuren aus Sonnenblumenöl lösen sich, scheiden aber beim Stehen bei 15° einen körnigen Niederschlag aus, bei Rüböl findet gar keine Lösung statt, die ganze Oelschicht schwimmt auf der Oberfläche. Ricinusölfettsäuren verhalten sich wie die Olivenölfettsäuren.

### C. Anwendung chemischer Methoden zur Prüfung der Oele.

Die flüssigen Fette können ihrem chemischen Verhalten nach in vier grosse Gruppen eingetheilt werden:

1. Nicht trocknende Oele. Sie enthalten viel Oleïn, trocknen an der Luft nicht ein, absorbiren nur wenig Sauerstoff und geben Elaïdin.

2. Trocknende Oele. Sie bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Glyceriden der Leinölsäure oder ähnlicher Säuren. Sie absorbiren viel Sauerstoff, trocknen in dünnen Schichten an der Luft zu firnissartigen Massen ein und geben kein Elaïdin.

3. Thrane. Flüssige, aus Seethieren stammende Fette, deren Säuren noch wenig gekannt sind. Sie absorbiren viel Sauerstoff,

---

[1]) Chemiker Zeitung 7. 356.

trocknen jedoch nicht zu firnissartigen Massen ein und geben kein oder wenig Elaïdin.

4. Flüssige Wachse. Aus Seethieren stammende Oele, welche nur geringe Mengen von Glyceriden enthalten und der Hauptmasse nach aus Aethern der einatomigen Fettalkohole bestehen. Sie sind wie alle Wachse nur zum Theile verseifbar, nehmen wenig Sauerstoff aus der Luft auf, trocknen nicht ein und geben kein Elaïdin.

### I. Unterscheidung der trocknenden und nichttrocknenden Oele, der Thrane und flüssigen Wachsarten.

Die flüssigen Wachse werden von allen anderen Oelen leicht dadurch unterschieden, dass sie nicht vollständig verseifbar sind. Sie liefern nur ca. 60 bis 65 Procent Fettsäuren, während die anderen Oele 95 Procente geben. Ihre Verseifungszahlen sind in Folge dessen sehr niedrig. Der unverseifbare Theil ist fest und besteht aus einatomigen Fettalkoholen. Ihr, nach S. 88 zu ermittelnder Glyceringehalt, ist sehr gering. Das specifische Gewicht ist auffallend niedrig. (vergl. z. B. Spermacetiöl.)

Die Thrane werden an den intensiven Färbungen, welche sie mit Natronlauge, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure geben, von den Oelen leicht unterschieden.

Die Unterscheidung der trocknenden und nichttrocknenden Oele kann nicht leicht in der Weise vorgenommen werden, dass man die Oele in dünnen Schichten ausbreitet und ihr Verhalten beobachtet, da die vollständige Trocknung erst nach einigen Monaten erfolgt. Casselmann hat zwar diese Zeit dadurch abgekürzt, dass er 3—4 Gramm der Oele während der Versuchsdauer täglich durch drei Stunden auf 150° C. erhitzte, und dabei gefunden, dass Leinöl nach 36 bis 48 Stunden, Mohnöl nach 4 bis 5 Tagen, Hanföl nach etwas längerer Zeit eintrocknet, während Sonnenblumenöl erst nach drei Monaten eine gallertig klebrige Masse gibt, doch erhält man auch auf diese Weise keine so verlässlichen Resultate wie bei Befolgung einer der unten beschriebenen Methoden.

#### 1. Elaïdinprobe.

Das flüssige Oleïn verwandelt sich bei Gegenwart von salpetriger Säure in festes Elaïdin, während die Glyceride der Leinölsäure etc. flüssig bleiben.

Es sind seit Poutet, welcher diese Probe zuerst und zwar zur Prüfung des Olivenöles anwandte, wobei er die salpetrige Säure aus Quecksilber und Salpetersäure bereitete, zahlreiche Vorschriften zur Ausführung der Elaïdinreaction gegeben worden, von welchen hier einige angeführt sein sollen.

Nach dem noch jetzt sehr allgemein geübten Poutet'schen Verfahren sind im Pariser städtischen Laboratorium folgende Resultate gewonnen worden:

10 Gramm Oel, 5 Gramm Salpetersäure von 40 bis 42° Bé. und 1 Gramm Quecksilber wurden in ein Reagensrohr gebracht, und das Quecksilber durch 3 Minuten andauerndes starkes Schütteln gelöst, dann wurde stehen gelassen und nach 20 Minuten wieder eine Minute lang geschüttelt. Von diesem Zeitpunkte an zeigten die Oele folgendes Verhalten:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Olivenöl | war nach | 1 | Stunde | — | Minuten | fest. |
| Erdnussöl | - - | 1 | - | 20 | - | - - |
| Sesamöl | - - | 3 | Stunden | 5 | - | - - |
| Colzaöl | - - | 3 | - | 5 | - | - - |

Saponificat-Olëin war nach 3 Stunden teigig.
Hammelfussöl war nach 2 Stunden fest.
Leinöl bildete einen rothen, teigigen Schaum.
Leberthran wurde teigig, roth und schäumend.
Walfischthran ebenso.
Hanföl blieb unverändert.

Statt des Quecksilbers kann auch Kupfer verwendet werden. 10 ccm Oel werden z. B. mit 10 ccm 25 procentiger Salpetersäure und 1 Gramm Kupferdraht in ein Reagensrohr gebracht und stehen gelassen.

Andere leiten in die auf einer geringen Menge Wasser schwimmende Oelprobe die rothen Dämpfe, welche sich bei der Behandlung von Eisen mit Salpetersäure entwickeln.

Donath schüttelt in einer Eprouvette 1 Theil gewöhnliche, concentrirte Salpetersäure und 3 bis 5 Theile des Oeles, setzt eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali tropfenweise unter weiterem Schütteln hinzu und stellt die Probe, um Erwärmung zu verhindern, in kaltes Wasser ein.

Olivenöl, Erdnussöl und Schmalzöl geben die härtesten Elaïdine. Zur Schätzung der verschiedenen Festigkeit der Elaïdinmassen hat Legler einen Apparat construirt (s. Olivenöl).

Sind trocknende Oele den nichttrocknenden beigemengt, so scheiden sie sich je nach ihrer Quantität in Tropfen oder als flüssige Schichten über den Elaïdinmassen aus.

## 2. Temperaturerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure.

Maumené fand, dass sich die trocknenden Oele beim Mischen mit Schwefelsäure weit stärker erhitzen als die nicht trocknenden. Weitere Versuche über diesen Gegenstand sind von Fehling, Casselmann[1]), Allen[2]) und Anderen angestellt worden. Man erhält vergleichbare Resultate, wenn man stets genau unter denselben Bedingungen operirt, also stets dieselbe Schwefelsäure anwendet, welche man vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt, bei derselben Temperatur beginnt und in demselben Gefäss arbeitet, welches man am besten mit einem schlechten Wärmeleiter umgibt.

Nach Maumené[3]) gibt auf 320° C. erhitzte und sofort nach dem vollständigen Erkalten verwendete Schwefelsäure, ohne dass sie eine Spur Wasser verloren hätte, ganz andere Wärmeentwicklungen als die nicht erhitzte Säure (vergl. S. 216).

Zur Ausführung der Probe bringt man in ein tarirtes Glas 10 ccm concentrirte, in der erwähnten Weise vorbereitete Schwefelsäure und 50 Gramm Oel[4]) und rührt mit dem Thermometer rasch und so lange um, bis das Quecksilber zu sinken beginnt. Dann liest man ab und subtrahirt die Anfangstemperatur von der gefundenen.

## 3. Aufnahmsvermögen für Jod.

Den nichttrocknenden Oelen kommen, wie die Tabelle auf S. 196 zeigt, niedrigere Jodzahlen als den trocknenden Oelen zu. Der Grund hierfür ist, dass die Glyceride der Leinölsäure und ihrer Homologen 12 Atome Jod, die Glyceride von Säuren der Oelsäurereihe jedoch nur 6 Atome aufzunehmen vermögen. Die Jodzahl bildet somit ein sehr bequem zu ermittelndes und sicheres Merkmal zur Unterscheidung der trocknenden und nicht trocknenden Oele, vorausgesetzt, dass die

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 6. 484.

[2]) Moniteur Scient. 14. 725.

[3]) Compt. rend. 92. 721.

[4]) Maumené hat später 5 ccm Schwefelsäure und 25 g Oel angewendet und Oele, welche sich sehr stark erhitzen, zuerst mit Olivenöl verdünnt und die Temperaturerhöhung auf das unvermischte Oel umgerechnet.

Tabelle über die Temperaturerhöhungen beim Vermischen von Oelen mit concentrirter Schwefelsäure.

| Namen des Oeles | Temperaturerhöhungen beobachtet von Maumené | Temperaturerhöhungen beobachtet im Pariser städt. Laboratorium |
|---|---|---|
| a) Nicht trocknende Oele: | | |
| Olivenöl | 42° C. | 51—55·5° C. |
| Erdnussöl | — | 62° |
| Sesamöl | 68° | 66° |
| Rüböl | 57° | — |
| Cottonöl | — | 69·5° |
| Colzaöl | 58° | 62° |
| Süssmandelöl | 53·5° | — |
| Bucheckernöl | 65° | — |
| Ricinusöl | 47° | — |
| Hammelfussöl | — | 51·5° |
| Saponificatolëin | — | 47·5° |
| b) Trocknende Oele: | | |
| Mohnöl | 70·5° [1]) | 73° |
| Hanföl | 98° | — |
| Nussöl | 101° | — |
| Leinöl | 133° | 114·5° [2]) |
| c) Thrane: | | |
| Dorschleberthran | 103° | — |
| - braun | — | 89·5° |
| Rochenthran | 102° | — |
| Walfischthran | — | 63·5—73° |

Abwesenheit der Thrane durch eine Vorprüfung erwiesen ist, da diese eine hohe Jodzahl geben und doch keine trocknenden Eigenschaften besitzen.

4. Aufnahmsvermögen für Sauerstoff.

Je stärker trocknend ein Oel ist, desto rascher nimmt es Sauerstoff aus der Luft auf, desto grösser ist die Gewichtszunahme nach einer bestimmten Zeit. Dieser Process wird sehr beschleunigt, wenn man das Oel nach Livache[3]) mit feinvertheiltem Blei mischt. Während Leinöl für sich allein erst nach Monaten das Maximum seiner

[1]) Nach Fehling.
[2]) Kalt gepresst.
[3]) Moniteur Scient. 13. 263. 299.

Gewichtsvermehrung erreicht, tritt dasselbe nach Zusatz von Blei schon nach 36 Stunden ein.

Livache gibt folgende Vorschrift zur Ausführung seines Verfahrens:

Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht den Niederschlag rasch mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether aus und trocknet ihn im Vacuum.

Von dem so dargestellten Bleipulver breitet man etwa 1 Gramm auf einem grösseren Uhrglase aus, wägt und lässt nun höchstens 0·6 bis 0·7 Gramm Oel aus einer Pipette so auftropfen, dass jeder Tropfen für sich steht und ein Zwischenraum mit den andern bleibt. Man lässt bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen Raume stehen. Die Gewichtszunahme beginnt bei den trocknenden Oelen meist nach 18 Stunden und ist spätestens in 3 Tagen beendet, bei nicht trocknenden Oelen beginnt sie meist erst nach 4 bis 5 Tagen.

In ähnlicher Weise verhalten sich die freien Fettsäuren. Ihre Gewichtszunahme ist nahezu proportional der Gewichtszunahme der Oele, aus welchen sie abgeschieden sind. Nur das Cottonöl macht eine sehr bemerkenswerthe Ausnahme.

| Namen des Oeles | Gewichtszunahme des Oeles nach 2 Tagen | Gewichtszunahme des Oeles nach 7 Tagen | Gewichtszunahme der Fettsäuren nach 8 Tagen |
|---|---|---|---|
| Leinöl | 14·3% | — | 11% |
| Nussöl | 7·9 - | — | 6 - |
| Mohnöl | 6·8 - | — | 3·7% |
| Cottonöl | 5·9 - | — | 0·8 - |
| Bucheckernöl | 4·3 - | — | 2·6 - |
| Colzaöl | 0·0 - | 2·9% | 2·6 - |
| Sesamöl | 0·0 - | 2·4 - | 2·0 - |
| Arachisöl | 0·0 - | 1·8 - | 1·3 - |
| Rüböl | 0·0 - | 2·9 - | 0·9 - |
| Olivenöl | 0·0 - | 1·7 - | 0·7 - |

Eine genaue Uebereinstimmung zwischen den Sauerstoff- und Jodmengen, welche die trocknenden Oele aufzunehmen vermögen, besteht nicht, indem dann für je 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Jod absorbirt werden müssten, was nicht der Fall ist. Doch lässt sich ein gewisser Zusammenhang leicht erkennen, wenn man die von Hübl ermittelten Jodzahlen in der angedeuteten Weise auf Sauerstoff umrechnet, also mit $\frac{16}{254} = 0{\cdot}063$ multiplicirt.

| Namen des Oeles | Sauerstoff-aufnahme direkt bestimmt | Sauerstoff aus der Jodzahl berechnet |
|---|---|---|
| Leinöl | 14·3% | 9·9% |
| Nussöl | 7·9 - | 9·0 - |
| Mohnöl | 6·8 - | 8·6 - |
| Cottonöl | 5·9 - | 6·7 - |

Nach v. Hübl erhält man mit den Jodzahlen besser stimmende Resultate, wenn man an Stelle des Bleis Kupferpulver verwendet.

Jean[1]) hat nach der Methode von Livache einige Thrane verglichen. Nach dreitägigem Stehen in trockener Luft (unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure) betrugen die Gewichtszunahmen:

| | | |
|---|---|---|
| Walfischthran | 8·266 | Procente |
| Japanesischer Thran | 8·194 | - |
| Leberthran | 6·383 | - |
| Menhadenthran | 5·454 | - |
| Spermacetiöl | 1·629 | - |

Fox[2]) hat diese Probe in der Weise modificirt, dass er ca. 1 Gramm Oel in einem verschlossenen Glasrohr mit 0·5 Gramm präcipitirten Blei auf 220° F. (104·4° C.) erhitzt und die Menge des absorbirten Sauerstoffs in geeigneter Weise misst. Dabei wurden für je 1 g der Oele folgende Resultate gefunden:

| | | |
|---|---|---|
| Baltisches Leinöl | 191 | ccm Sauerstoff. |
| Andere Leinöle | 126 —196 | - - |
| Cottonöl | 24·6 | - - |
| Rüböl | 20·0 | - - |
| Olivenöl | 8·2— 8·7 | - - |

van Kerkhoff[3]) hat das verschiedene Sauerstoffabsorptionsvermögen der Oele, allerdings in ganz anderer Weise, schon lange vor Livache zur Prüfung des Rüböles verwendet. Er liess das Oel zu einer bestimmten Menge Chamäleonlösung bis zur Entfärbung aus einer Bürette zufliessen und fand dabei, dass dieselbe Menge Chamäleon (15 ccm) folgende Volumina der Oele in $^{1}/_{100}$ Cubikcentimetern zu ihrer Entfärbung verbrauchte: Colzaöl und Rüböl 321, Leindotteröl 101, Leinöl 100.

---

1) Monit. Scient. 15. 891.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 434.

3) Chateau, Fette.

## II. Unterscheidung der einzelnen Oele von einander.

### 1. Quantitative Reactionen.

Quantitative chemische Reaction nennt v. Hübl jene Reactionen der Fettkörper, bei welchen das quantitative Verhalten gegen ein Reagens ermittelt wird. Aus ihnen werden die sichersten Schlüsse auf die Natur und Reinheit eines Fettes gezogen.

Solche quantitative Reactionen sind die im VII. Abschnitte beschriebenen Methoden, von denen zur Unterscheidung der Oele das Jodadditionsverfahren am werthvollsten ist.

#### a) Verseifungszahlen der Oele.

In der umstehenden Tabelle finden sich die von Valenta[1]), Allen[2]) und Moore[3]) nach der Köttstorfer'schen Methode ermittelten Verseifungszahlen der Oele.

Wie sich aus der Tabelle ergibt, zeigen die von verschiedenen Autoren angegebenen Verseifungszahlen der einzelnen Oele noch keine sehr scharfe Uebereinstimmung, und es würde noch grösserer Versuchsreihen bedürfen, um zu ermitteln, in welchen Grenzen diese Zahlen für jedes einzelne Fett schwanken. Dazu kommt noch, dass die Alkalimenge, welche zur Verseifung benöthigt wird, sehr klein ist, wesshalb nur bei sehr exactem Arbeiten richtige Verseifungszahlen erhalten werden können.

Allen theilt die Oele auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen in drei Gruppen:

1. Verseifungszahl 189—196: Specköl, Olivenöl, Nigeröl, Cottonöl, Leinöl, Walfischthran, Robbenthran.
2. Verseifungszahl 175—189: Rüböl, Rapsöl, Leberthran, Pilchardthran, Ricinusöl.
3. Verseifungszahl unter 175: Spermacetiöl, Haifischthran.

Auch Valenta unterscheidet 3 Gruppen von Oelen:

1. Mittlere Verseifungszahl 193·0: Aprikosenkernöl, Mandelöl, Bittermandelöl, Arachisöl, Cottonöl, Olivenöl und Sesamöl.
2. Mittlere Verseifungszahl 188·1: Kürbiskernöl, Olivenkernöl und Rüllöl.

[1]) Dingler's Journal 249. 271.

[2]) Moniteur scient. 14. 714.

[3]) Chem. News 50. 268.

Tabelle, enthaltend die Köttstorfer'schen Zahlen der Oele.

| Namen des Oeles | 1 Gramm Oel bedarf zur Verseifung Kalihydrat in Milligrammen: | | |
|---|---|---|---|
| | Valenta | Allen | Moore |
| Aprikosenkernöl | 192·9 | — | — |
| Arachisöl | 191·3 | — | 196·6 |
| Bittermandelöl | 194·5 | — | 196·6 |
| Cottonöl | 195·0 | — | — |
| Haifischthran | — | 84·5 | — |
| Hederichöl | 174·0 | — | — |
| Kürbiskernöl | 189·5 | — | — |
| Leberthran | 213·2 | 182—187 | — |
| Leinöl | — | 189—195 | 195·2 |
| Mandelöl | 194·7—196·1 | — | 187·9 |
| Mohnöl | — | — | 192·8 |
| Nigeröl | — | 189—191 | — |
| Oelkuchenöl | 188·6 | — | — |
| Olivenkernöl | 188·5 | | |
| Olivenöl | 191·7 | 191—196 | 185·2 |
| Pilchardthran | — | 186—187·5 | — |
| Rapsöl | 177·0 | — | — |
| Ricinusöl | 181·0—181·5 | 176—178 | — |
| Robbenthran | — | 191—196 | — |
| Rüböl | — | 175—179 | 183·0 |
| Rüllöl | 186·0 | — | — |
| Sesamöl | 190·0 | — | — |
| Specköl | — | 191—196 | — |
| Spermacetiöl | — | 130—134·4 | — |
| Walfischthran | — | 190—191 | — |

3. Mittlere Verseifungszahl 177·1: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl und Ricinusöl.

Das Köttstorfer'sche Verfahren kann somit zur Unterscheidung der Cruciferenöle (Rüböl, Rapsöl, Hederichöl) von den anderen Oelen, insbesondere denen der ersten Gruppe dienen. Von dem in derselben Gruppe stehenden Ricinusöl unterscheiden sie sich durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol. Ferner kann man das Verfahren zur Erkennung der flüssigen Wachsarten benutzen.

Die niedrige Verseifungszahl der Oele aus Valenta's dritter Gruppe hat ihren Grund in dem grossen Gehalt dieser Oele an Säuren

von hohem Moleculargewichte, z. B. Brassicasäure im Rüböl und Ricinusölsäure im Ricinusöl.

Valenta schlägt vor, nicht die Verseifungszahlen der Oele, sondern der daraus abgeschiedenen Fettsäuren zu ermitteln, indem dann die Schwankungen wegfallen, welche durch den verschiedenen Gehalt der Oele an freien Fettsäuren bedingt sind. Diese Zahlen beziehen sich aber dann offenbar nur auf die in dem Fett enthaltenen unlöslichen Fettsäuren, wodurch jene charakteristischen Differenzen in den Köttstorfer'schen Zahlen verschwinden werden, welche durch den verschiedenen Gehalt der Fette an flüchtigen Fettsäuren bedingt sind. So wird die Differenz zwischen den Verseifungszahlen der Fettsäuren aus Kuhbutter und Margarin eine weit geringere sein, als zwischen den Köttstorfer'schen Zahlen der beiden Fette. Liegt dagegen die Ursache der Verschiedenheit der Köttstorfer'schen Zahlen zweier Oele in dem verschiedenen Gehalt an Fettsäuren von höherem Moleculargewichte (Brassicasäure etc.), so empfiehlt sich die Titrirung der freien Fettsäuren nach dem Vorschlage Valenta's.

Derselbe fand folgenden Verbrauch von Kalihydrat für je 1 Gramm Fettsäuren:

| | mg Kalihydrat. | Daraus berechnetes Moleculargewicht. |
|---|---|---|
| Cottonöl | 203·9 | 275·1 |
| Olivenöl | 203·0 | 276·3 |
| Sesamöl | 199·3 | 281·5 |

Mit den so ermittelten Moleculargewichten der unlöslichen Fettsäuren sind die in der Tabelle Allen's enthaltenen nicht zu verwechseln, welche aus der Köttstorfer'schen Zahl (K) unter Vernachlässigung des Glyceringehaltes nach der Formel $M = \frac{5610}{K}$ berechnet sind und keine weiteren Anhaltspunkte zur Vergleichung der Oele geben, als die Verseifungszahl selbst.

### b) Jodzahlen der Fette.

Die umstehende Tabelle enthält die v. Hübl[1]) und von Moore[2]) für die flüssigen Fette ermittelten Jodzahlen (S. 74).

Die Uebereinstimmung zwischen den Angaben der beiden Experimentatoren ist sehr gut, nur beim Arachisöl findet sich eine bedeutende Differenz.

[1]) Dingler's Journal 253. 281.

[2]) Amer. Journal 6. No. 6.

| Charakter des Oeles | Name des Oeles | Jodzahl nach | |
|---|---|---|---|
| | | v. Hübl (Mittel) | Moore |
| I. Trocknend | Leinöl | 158 | 155·2 |
| II. Trocknend | Hanföl | 143 | — |
| | Nussöl | 143 | — |
| | Mohnöl | 136 | 134·0 |
| | Rüllöl | 131 | — |
| | Kürbiskernöl | 121 | — |
| III. Unbestimmt | Sesamöl | 106 | 102·7 |
| | Cottonöl | 106 | 108·7 |
| | Arachisöl | 103 | 87·4 |
| | Rüböl | 100 | 103·6 |
| IV. Nicht trocknend | Aprikosenkernöl | 100 | — |
| | Mandelöl (süss) | 98·4 | 98·1 |
| | Senföl | — | 96·0 |
| | Ricinusöl | 84·4 | — |
| | Olivenöl | 82·8 | 83·0 |
| | Olivenkernöl | 81·8 | — |
| V. | Knochenöl | 68·0 | — |

Die Jodzahlen der freien Fettsäuren ermittelten Morawski und Demski für folgende Oele:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Leinöl | 155·2—155·9 | Rüböl | 96·3—99·02 |
| Hanföl | 122·2—125·2 | Erdnussöl | 95·5—96·9 |
| Cottonöl | 110·9—111·4 | Ricinusöl | 86·6—88·3 |
| Sesamöl | 108·9—111·4 | Olivenöl | 86·1 |

v. Hübl äussert sich über die Anwendbarkeit seines Verfahrens in folgender Weise:

„Die Jodadditionsmethode ermöglicht es, die Natur eines Fettes zu erkennen; sie gibt ein Kennzeichen für die Reinheit desselben an die Hand und lässt über die qualitative Zusammensetzung einer Mischung einen Schluss zu; ja sie macht zuweilen selbst eine annähernde quantitative Analyse einer Mischung zweier Fette möglich. Handelt es sich nur um das Erkennen eines Fettes, so wird durch die Jodzahl die entsprechende Gruppe angegeben, und es unterliegt meist keinen Schwierigkeiten, zwischen der geringen Zahl von

Gruppengliedern passende Unterscheidungsmittel zu wählen. Jedoch ist zu erwähnen, dass es immerhin möglich und auch wahrscheinlich ist, dass Fettsorten vorkommen, deren Jodzahlen nicht innerhalb der für dieselben Fette angegebenen Grenzen fallen, denn es sind ja diese aus einer nur beschränkten Zahl von Proben abgeleitet. In diesem Fall wird besonders der Zusammenhang der Jodzahl mit dem Schmelzpunkte der freien Fettsäuren einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung bieten."

„Liegt eine Mischung zweier Fette vor, von welcher ein Bestandtheil unbekannt ist, wie dies bei Verfälschungen vorkommt, oder ist die Natur beider fraglich, dann müssen selbstverständlich alle Mittel herangezogen werden, welche geeignet sind, Anhaltspunkte über die Qualität dieser Körper zu gewinnen. Den ersten Aufschluss gibt auch hier die Jodzahl, weitere Folgerungen erlauben der Schmelzpunkt der Fettsäuren, die Verseifungszahl, die Löslichkeitsverhältnisse und endlich die chemischen Reactionen."

„Ist die Natur zweier Fette in einer Mischung bekannt, oder ist es gelungen, dieselbe zu erkennen, und gehören beide verschiedenen Gruppen an, so lässt sich aus der Jodzahl ihr gegenseitiges Verhältniss annähernd berechnen. Bezeichnet x den Procentgehalt eines Fettes in der Mischung mit y Procenten eines anderen Fettes, ist also $x + y = 100$ und kommt dem reinen Fette x die Jodzahl m, dem Fette y die Jodzahl n zu, ist ferner die für die Mischung gefundene Jodzahl = J, so ergibt sich:

$$x = \frac{100\,(J - n)}{m - n}.$$

„Das Alter des Fettes ist auf die Jodzahl ohne merkbaren Einfluss, so lange nicht tief eingreifende Veränderungen in der Zusammensetzung stattgefunden haben. Selbst 15 Jahre alte Proben von Leinöl und Rüböl gaben noch ganz richtige Werthe. Ist jedoch ein Oel durch lange Einwirkung von Licht und Luft dickflüssig und stark ranzig geworden, dann gibt es auch viel zu niedrige Zahlen. Ein derartig verändertes Leinöl gab die Zahl 130, ein Baumöl 75. Solche Oele charakterisiren sich durch ihre Löslichkeit in Essigsäure und ihren abnorm hohen Gehalt an freien Säuren."

### c) Die Elaïdinreaction.

Die Elaïdinprobe kann, insofern die Zeiten gemessen werden, in welchen ein bestimmter Grad des Erstarrens eintritt (S. 188), ebenfalls zu den quantitativen chemischen Reactionen gerechnet werden.

„Will man aber bei dieser Prüfungsmethode Unterschiede bezüglich der Zeit der Elaïdinbildung, Consistenz und Farbe der Masse und dergl. mit in Rechnung ziehen, so ist man den gröbsten Täuschungen ausgesetzt. Die Entwickelungsart der salpetrigen Säure, die Innigkeit der Mischung mit dem Fette, die Form des Gefässes, besonders aber die Temperaturen bedingen oft die seltsamsten Erscheinungen. Auch ist zu berücksichtigen, dass das Alter des Oeles, sowie die Art seiner Aufbewahrung einen ganz bedeutenden Einfluss ausüben.“ (v. Hübl).

## 2. Qualitative Reactionen.

Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der älteren Methoden zur qualitativen Analyse der Oele findet sich in: „Die Fette. Nach Theod. Chateau bearbeitet von Dr. Hugo Hartmann. Leipzig. Wolfgang Gerhardt. 1864.“ Es ist schon mehrmals darauf hingewiesen worden, dass die qualitativen Reactionen in der Mehrzahl der Fälle sehr unzuverlässig sind; man wird desshalb gut thun, sie wo möglich nur zu Bestätigung der auf anderem Wege gewonnenen Resultate zu verwenden, mit Ausnahme einiger, welche im speciellen Theile für jeden Fall besonders angeführt sind. Die Farbenreactionen dürften übrigens weit zuverlässigere Resultate geben, wenn man die durch Behandlung mit den Reagentien hervorgerufenen Färbungen spectralanalytisch untersuchen würde, da man dann gewiss häufig sehr charakteristische Absorptionsspectren erhielte.

Bevor wir zu den Farbenreactionen der einzelnen Oele übergehen, seien noch jene qualitativen Reactionen erwähnt, welche zur Abgrenzung einzelner Gruppen von Oelen dienen können.

Dass man die Thrane von den anderen flüssigen Fetten durch ihre Farbenreactionen leicht unterscheiden kann, ist schon erwähnt worden (S. 187).

Die Gegenwart von Cruciferenölen verräth sich durch den ursprünglich nur dieser Gruppe eigenthümlichen Schwefelgehalt (Nachweis nach S. 60). Das Resultat ist nur dadurch unsicher, dass auch andere Oele, wenn sie mit Schwefelkohlenstoff extrahirt worden sind, Schwefel enthalten. Fällt die Probe negativ aus, so ist die Anwesenheit eines Cruciferenöles ausgeschlossen.

Schwärzt sich ein Oel, wenn man einen Chlorstrom durchleitet, so ist es ein Thieröl, doch geben nicht sämmtliche Thieröle (z. B. Ochsenfussöl, Robbenthran) diese Reaction. Pflanzenöle werden durch Chlor leicht entfärbt. (Fauré.)

Heydenreich wendete 1848 zuerst concentrirte Schwefelsäure zur Unterscheidung der Oele an. Penot beobachtete die Farbenunterschiede, welche sich bei der Behandlung der Oele mit einer mit Kaliumbichromat gesättigten Schwefelsäure zeigen, Behrens benutzte Salpeterschwefelsäure, Crace-Calvert syrupöse Phosphorsäure und Königswasser, Fauré (1839) Chlorgas und Ammoniak, Hauchecorne fand im Wasserstoffhyperoxyd ein Mittel zur Unterscheidung der Oele.

Flückiger[1]) verdünnt die Oele, bevor er sie mit Schwefelsäure auf ihre Farbenreaction prüft, zuerst mit Schwefelkohlenstoff, weil sonst beim Vermischen mit Schwefelsäure Wärmeentwicklung eintritt, wodurch das Eintreten der charakteristischen Reaction verhindert werden kann. Schwefelkohlenstoff eignet sich dazu besonders gut, weil er sich mit Schwefelsäure nicht erwärmt. Als Beispiele werden die Reactionen des Ricinusöles, Sesamöles und Leberthranes angeführt.

Die weiteste Verbreitung hat das Verfahren von Crace-Calvert gefunden.

Dabei werden die Farbenveränderungen untersucht, welche die Oele bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure von bestimmten Concentrationen, mit Phosphorsäure und mit Königswasser erleiden. Ferner werden die Veränderungen in Farbe und Consistenz beobachtet, welche beim Kochen des frischen oder des mit Salpetersäure oder Königswasser behandelten Oeles mit Natronlauge eintreten.

Man mischt für alle Reactionen 5 Volumen Oel mit 1 Volum Säure (oder Natronlauge), rührt um und lässt je nach dem Concentrationsgrade der Säuren 5—15 Minuten stehen. Für die Behandlung der bereits mit Säuren gemischten Oele mit Natronlauge nimmt man 10 Vol. Lauge auf 5 Vol. Oel.

Man verwendet:

1. Natronlauge von 1·340 spec. Gewicht. Die Mischung wird zum Kochen erwärmt. — Charakteristisch für Thran (dunkelrothe Färbung). Zur Unterscheidung von Hanföl (braungelb, fest) und Leinöl (gelb, flüssig).

2. Schwefelsäure von 1·475 spec. Gewicht. Die Mischung wird 15 Minuten stehen gelassen. — Charakteristisch für Hanföl und Leinöl (grüne Färbung) und für Thran (rothe Färbung).

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 10. 235.

## Reactionen der Oele

| Oele | Aetznatron Sp. G. = 1·340 | Schwefelsäure Sp. G. = 1·475 | Schwefelsäure Sp. G. 1·530 | Schwefelsäure Sp. G. 1·635 | Salpetersäure Sp. G. 1·180 | Salpetersäure Sp. G. 1·220 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Olivenöl | schwachgelb | grün | grünlichweiss | blassgrün | grünlich | grünlich |
| Gallipoliöl | ebenso | ebenso | grau | braun | ebenso | ebenso |
| Arachisöl | dick und weiss | — | schmutzigweiss | hellbraun | — | — |
| Rüböl | schmutzig gelblichweiss | — | roth | braun | — | — |
| Mohnöl | ebenso | — | schmutzigweiss | — | — | gelblichroth |
| Nussöl | ebenso | bräunlich | grau | braun | gelb | roth |
| Sesamöl | ebenso | grün | schmutziggrünlichweiss | — | orangegelb | ebenso |
| Ricinusöl | weiss | — | schmutzigweiss | — | — | — |
| Hanföl | fest, braungelb | intensiv grün | intensiv grün | intensiv grün | schmutziggrün | schmutziggrünlichbraun |
| Leinöl | flüssig, gelb | grün | schmutziggrün | grün | gelb | gelb |
| Specköl | röthlichweiss | schmutzig weiss | schmutzigweiss | hellbraun | — | — |
| Ochsenfussöl | schmutzig gelblichweiss | gelb | bräunlich, schmutzigweiss | braun | hellgelb | hellgelb |
| Walfischthran | dunkelroth | hellroth | roth | intensiv braun | schwach gelb | ebenso |
| Delphinthran | ebenso | ebenso | ebenso | ebenso | roth | hellroth |
| Leberthran | ebenso | purpurroth | purpurroth | ebenso | — | — |

nach Crace Calvert.

| Salpetersäure Sp. G. 1·330 | Salpetersäure Sp. G. = 1·330 dann Aetznatron Sp. G. = 1·340 | Phosphorsäure | Salpeterschwefelsäure | Königswasser | Königswasser dann Aetznatron Sp. G. = 1·340 |
|---|---|---|---|---|---|
| grünlich | flüssige weisse Masse | blassgrün | orangegelb | — | flüssige weisse Masse |
| ebenso | schmierige weisse Masse | ebenso | dunkelbraun | — | schmierige gelblichweisse Masse |
| — | ebenso | — | orangeweiss | — | schmierige weisse Masse |
| — | flüssige weisse Masse | — | dunkelbraun | — | schmierige gelblichweisse Masse |
| roth | flüssige hellrothe Masse | — | schwach gelb | — | flüssige intensiv rosenrothe Masse |
| dunkelroth | schmierige rothe Masse | braungelb | dunkelbraun | gelb | schmierige orangefarbige Masse |
| ebenso | flüssige rothe Masse mit brauner Flüssigkeit darunter | — | grün, intensiv roth werdend | ebenso | flüssige orangefarbige Masse mit brauner Flüssigkeit darunter |
| — | schmierige weisse Masse | — | bräunlichroth | — | schmierige blassrosenrothe Masse |
| schmutziggrünlichbraun | schmierige hellbraune Masse | grün | grün, dann schwarz | grün | schmierige hellbraune Masse |
| grün, dann braun | flüssige gelbe Masse | braun, gelbgrün | ebenso | grünlichgelb | flüssige orangefarbige Masse |
| gelblichweiss | flüssige Masse | — | braun | — | flüssige rothe Masse |
| hellbraun | schmierige weisse Masse | — | dunkelbraun | gelblich | schmierige bräunlichgelbe Masse |
| roth | flüssige Masse | dunkelroth | dunkelbraun | ebenso | flüssige orangegelbe Masse |
| ebenso | ebenso | ebenso | ebenso | ebenso | ebenso |
| ebenso | ebenso | ebenso | ebenso | gelb | ebenso |

3. Schwefelsäure von 1·530 spec. Gewicht. Man beobachtet die Färbung nach 5 Minuten.

4. Schwefelsäure von 1·635 spec. Gewicht. Beobachtung nach 5 Minuten.

5. Salpetersäure von 1·180 spec. Gewicht. Nach 5 Minuten. Zur Unterscheidung von Hanföl und Leinöl.

6. Salpetersäure von 1·220 spec. Gewicht. Charakteristisch für Nussöl, Sesamöl, Hanföl und Mohnöl.

7. Salpetersäure von 1·330 spec. Gewicht. Sehr charakteristisch für Nussöl und Sesamöl.

8. Die nach 7) erhaltene Masse wird mit Natronlauge von 1·340 spec. Gewicht bis zum Kochen erwärmt.

9. Syrupöse Phosphorsäure (mit 3 Aeq. Wasser). Sehr charakteristisch für Thran.

10. 1 Vol. Salpetersäure von 1·330 und 1 Vol. Schwefelsäure von 1·345 spec. Gewicht. Charakteristisch für Sesamöl.

11. Königswasser. 25 Vol. Salzsäure, 1 Vol. Salpetersäure von 1·330 spec. Gewicht.

12. Die nach 11) erhaltene Masse wird mit Natronlauge behandelt.

### Verfahren von Chateau.

Chateau hat Tafeln über das Verhalten der Oele gegen Zweifachschwefelcalcium, Chlorzink, Schwefelsäure, Zinnchlorid, Phosphorsäure und salpetersaures Quecksilberoxyd gegeben, und diese allgemeinen Reactionen in speciellen Fällen noch durch die Anwendung von Kali, Ammoniak und Salpetersäure vervollständigt.

Die Proben werden auf einem grossen Uhrglase, welches auf einem Blatte weissen Papiers steht, vorgenommen, von den Reagentien giesst man 4 bis 5 Tropfen auf das Oel.

In Folgendem sind unter a) die trocknenden, unter b) die nichttrocknenden Pflanzenöle, unter c) die thierischen Oele angeführt.

**1. Zweifachschwefelcalcium**[1]. Man benutzt eine Lösung der officinellen Kalkschwefelleber oder kocht Kalkmilch eine halbe

---

[1]) Allen (Moniteur scient. 14. 724) hat nachgewiesen, dass diese Reaction unbrauchbar ist, indem das verschiedene Verhalten der Oele nur von ihrem grösseren oder geringeren Säuregehalt abhängt.

Stunde lang mit Schwefelblumen und filtrirt. Das Reagens soll erst nach einigen Tagen verwendet werden. Man versetzt das Oel tropfenweise mit dem Reagens, rührt mittelst eines Glasstabes zusammen und beobachtet, ob die goldgelbe Farbe der Mischung bestehen bleibt oder verschwindet.

Goldgelbe, sich nicht entfärbende Seife: a) Leinöl, Mohnöl, Nussöl. b) Olivenöl (feines), Süssmandelöl, Colzaöl, Rüböl, Sesamöl, Leindotteröl, Cottonöl. c) Hammelfussöl, Oelsäure (entwickelt Schwefelwasserstoff), Cachelotthran.

Goldgelbe, sich beim Umrühren fast sofort entfärbende und zeisiggelb oder blassgelb färbende Seife: a) Weissmohnöl, Hanföl (erst schwärzlichgrün, dann schmutzig grüngelb), Ricinusöl. b) Olivenöl (ordinäres Speiseöl, Höllenöl, Nachmühlenöl), Erdnussöl, Bucheckernöl. c) Ochsenklauenöl, Pferdeklauenfett, Robben-, Fisch-, Walfisch-, Dorschleber- und Rochenthran.

**2. Chlorzink.** Syrupdicke Lösung. Man erhält folgende Färbungen:

Weisse oder lichtgelblich gefärbte Masse oder keine Färbung: a) Mohnöl, Weissmohnöl, Nussöl. b) Sesamöl, Süssmandelöl (beim Erwärmen). c) Ochsenklauenfett, Hammelklauenfett, Pferdeklauenfett (bei gewöhnlicher Temperatur), Cachelotthran, Walfischthran, Dorschleberthran (bei gewöhnlicher Temperatur).

Gelb, orange, fleischroth oder dunkelbraun: a) Leinöl, (gelb), Ricinusöl (gelb in's Rosenrothe). b) Rüböl, Erdnussöl, Bucheckernöl (fleischroth), Cottonöl (dunkelbraun). c) Pferdeklauenfett (beim Erwärmen, gelb), Walfischthran (beim Erwärmen, braungelb), Oelsäure, Fischthran, Robbenthran (braunroth), Rochenthran (rothgelb, bei gewöhnlicher Temperatur).

Grünlichgelb, grün, bläulichgrün: a) Leinöl. b) Colzaöl, Leindotteröl, Süssmandelöl (bei gewöhnlicher Temperatur), Olivenöl. c) Dorschleberthran (beim Erwärmen), Rochenthran (beim Erwärmen).

**3. Englische Schwefelsäure.** 3 bis 4 Tropfen auf 10 bis 15 Tropfen Oel.

Drachenblutfarbig, dunkelrothbraun, braunroth: a) Leinöl (französisches und ostindisches, letzteres nach dem Umrühren), Nussöl (umgerührt). b) Erdnussöl, Bucheckernöl (umgerührt), Cottonöl. c) Ochsenklauenfett (umgerührt), Pferdeklauenfett (umgerührt), Oelsäure, Fischthran (schwarzbraun), Robbenthran (dunkel drachenblutfarbig), Cachelotthran (rothbraun), Walfischthran (roth-

braun), Dorschleberthran (violettroth bis carmoisinroth, beim Umrühren blauviolett, dann drachenblutfarbig), Rochenthran (ebenso).

Dunkelgelb, röthlichgelb, orangegelb: a) Indisches Leinöl (orangegelb, ohne umzurühren), Mohnöl (hellgelb und orangegelb), Weissmohnöl (hellgelb, goldgelb und orangegelb), Ricinusöl (hellgelb, dann röthlichgelb). b) Olivenöl (gelb, umgerührt gelb oder röthlichgelb), Sesamöl, Bucheckernöl (dunkelgelb, nicht umgerührt), Süssmandelöl (gelb, nicht umgerührt), Leindotteröl (röthlichgelb). c) Ochsenklauenfett (gelb, dann orangegelb), Hammelklauenfett (gelb und röthlichgelb).

Grüne Adern oder beim Umrühren grüne oder grünliche Färbungen: a) Hanföl, Leinöl (englisches, umgerührt). b) Colzaöl, Leindotteröl, Olivenöl (Jungfernöl, Lampenöl), Sesamöl (umgerührt), Rüböl, Süssmandelöl (umgerührt, gelblichgrün), Leindotteröl (grüne Adern). c) Kein Oel.

**4. Rauchendes Zinnchlorid.**

Sofort eintretende Färbung:

Gelb oder keine Färbung: a) Mohnöl, Ricinusöl. b) Olivenöl (feines), Sesamöl (blassgelb), Süssmandelöl (keine Färbung). c) Ochsenklauenfett, Hammelklauenfett (blassgelb).

Braunroth, hellbraun, röthlichgelb, braungelb. a) Leinöl (braungelb), Weissmohnöl (röthlichgelb), Wallnussöl (röthlichgelb). b) Olivenöl (Höllenöl, röthlichgelb), Erdnussöl (hellbraun), Leindotteröl, Bucheckernöl (röthlichgelb), Cottonöl (orangegelb). c) Ochsenklauenfett (röthlichgelb, Pferdeklauenfett (röthlichgelb), Walfischthran (orangegelb), Cachelotthran (rothbraun, in's Violette ziehend), Robbenthran, Fischthran (dunkelrothbraun).

Grün: a) Leinöl (grüne Adern oder bläulichgrün), Hanföl (grün). b) Olivenöl (Lampenöl), Rüböl, Colzaöl. c) Dorschleberthran (violettblau, rothviolett; carmoisinroth, drachenblutfarbig), Rochenthran (ebenso).

**5. Zinnchlorid, Färbung der erstarrten oder dick gewordenen Masse.**

Gelb: a) Mohnöl, Weissmohnöl, Ricinusöl (blassgelb). b) Olivenöl (feinstes, lebhaft gelb), Sesamöl, Süssmandelöl (zeisiggelb), Leindotteröl (blassgelb). c) Hammelklauenfett (blassröthlichgelb).

Braun, hellbraunroth, orangegelb, rothgelb: a) Leinöl (hellorangegelb, braungrau, rothgelb). b) Olivenöl (ordinäres, orangegelb), Colzaöl, Erdnussöl (braunroth), Bucheckernöl (hellrothgelb),

Cottonöl (gelbbraun). c) Ochsenklauenfett (orangegelb), Pferdeklauenfett (orangegelb), Oelsäure (wird nicht fest, rothbraun), Walfischthran (hellmahagonifarbig), Cachelotthran (orangegelb), Robbenthran (dunkelbraunroth), Fischthran (dunkelsepiabraun), Dorschleberthran (dunkelorange), Rochenleberthran (ebenso).

Grün: a) Hanföl (dunkelgrün). b) Olivenöl (Lampenöl, schmutzig grün), Rüböl (schmutzig grün). c) Fischthran vom Rochen (grünlichgelb in's Röthliche).

**6. Syrupöse Phosphorsäure. Färbungen bei gewöhnlicher Temperatur.**

Weiss, keine Färbung, Entfärbung, grau, schwach gelblich: a) Mohnöl, Weissmohnöl, Nussöl, Ricinusöl (sämmtlich weiss). b) Süssmandelöl, Rüböl, Leindotteröl (sämmtlich entfärbt). c) Ochsen- und Hammelklauenfett.

Gelb, orangegelb: a) Leinöl. b) Sesamöl (strohgelb und orangegelb), Erdnussöl (strohgelb), Cottonöl (goldgelb). c) Walfischthran (strohgelb, dann orangegelb), Ochsenklauenfett, Pferdeklauenfett (orangegelb), Oelsäure (strohgelb), Cachelotthran (strohgelb), Robbenthran (hellbraunroth), Fischthran (rothgelb), Dorschleberthran (rothgelb), Rochenthran (goldgelb).

Grün: a) Leinöl, Hanföl (dunkelgrün). b) Olivenöl, Colzaöl, Rüböl, Leindotteröl.

**7. Phosphorsäure. Färbungen, welche beim Erwärmen hervortreten.**

Keine Färbung: a) Mohnöl. b) Olivenöl (feines). c) Hammelfussöl.

Gelb bis orangegelb: a) Leinöl (hellgelb), Weissmohnöl (hellgelb), Hanföl (röthlichgelb), Nussöl (hellgelb), Ricinusöl (hellgelb). b) Olivenöl (ordinäres, röthlichgelb), Süssmandelöl (blassgelb), Colzaöl (blassgelb), Erdnussöl (goldgelb), Leindotteröl (blassgelb), Sesamöl (strohgelb), Bucheckernöl (strohgelb), Cottonöl (röthlichgelb). c) Ochsenklauenfett (hellgelb und goldgelb), Pferdeklauenfett (goldgelb), Oelsäure (goldgelb), Cachelotthran (hellgelb).

Braun: c) Robbenthran (schwarzbraun), Fischthran (ebenso), Walfischthran (rothbraun), Dorschleberthran (schwärzlichgrün), Rochenleberthran (rothbraun).

Schaum. Weiss oder grau, braun, schwarz oder schwärzlich: a) Leinöl (grau oder schwärzlich), Weissmohnöl (grau), Hanföl (grau und grünlich), Ricinusöl (weiss). b) Sesamöl (grünlich),

Olivenöl (ordinäres und Höllenöl, grau), Colzaöl (braun), Rüböl (braun), Erdnussöl (grau), Bucheckernöl (braun), Cottonöl (grau). c) Pferdeklauenfett (schwärzlich), Robbenthran, Fischthran und Walfischthran (sämmtlich grünlichschwarz), Cachelotthran (grau), Dorschleberthran (schmutzig grünlichgrau), Rochenleberthran (ebenso).

**8. Salpetersaures Quecksilberoxyd.** Dargestellt durch Auflösen von möglichst reinem Quecksilber in überschüssiger reiner Salpetersäure.

Färbungen, welche durch Schwefelsäure, nach der Einwirkung des Quecksilbersalzes auf das Oel zugesetzt, hervorgerufen werden. — Ansehen der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit:

Grau, rosa: a) Hanföl (umgerührt, grünlichgrau). b) Colzaöl (schmutzig fleischfarben, dann röthlichgrau). Rüböl (bräunlichgrau). c) Hammelklauenfett (fleischrosa).

Gelb, orangegelb: a) Leinöl (schmutzig gelb, dunkelgelb, röthlichgelb), Weissmohnöl (röthlichgelb), Ricinusöl (erst goldgelb, dann zeisiggelb). b) Olivenöl (ordinäres und Höllenöl, röthlichgelb), Sesamöl (grüne Adern, dann orangegelb). c) Ochsenklauenfett (röthlichgelb), Pferdeklauenfett (schmutzig gelbbraun).

Braun: a) Leinöl (sepiabraun, dann schmutzig gelbrothbraun), Mohnöl (dunkelbraun), Nussöl (hellbraun bis schwarzbraun), Ricinusöl (dunkelbraun), Hanföl (nicht umgerührt, dunkelrothbraun). b) Olivenöl (feinstes, sepiabraun in's Graue), Olivenöl (Brennöl, rothbraun), Süssmandelöl (hellchocoladebraun), Colzaöl (bräunlichrosa, dann hellbraun), Erdnussöl (chocoladebraun), Leindotteröl (rothbraun dann chocoladebraun), Bucheckernöl (hellrothbraun), Cottonöl (hellchocoladebraun). c) Ochsenklauenfett (chocoladebraun, rothbraun), Pferdeklauenfett (ebenso), Oelsäure (hellchocoladebraun), Walfischthran (dunkelchocoladebraun), Cachelotthran (hell- bis dunkelbraun), Robbenthran (schwarzbraun), Fischthran (ebenso), Dorschleberthran (dunkelbraun), Rochenleberthran (sepiabraun).

Entwickelung von Salpetrigsäuredämpfen, plötzliches Aufbrausen. Alle übrigen Oele brausen, auf diese Weise behandelt, nicht auf. a) Leinöl, Nussöl, Ricinusöl. c) Talgöl, Robbenthran.

**9. Salpetersaures Quecksilberoxyd.**

(Durch das Salz allein hervorgerufene Färbungen.)

Weisse, graue oder ungefärbte Emulsion: a) Mohnöl (weiss, schwach in's Gelbliche), Weissmohnöl (ebenso), Nussöl (keine Färbung), Ricinusöl (weiss). b) Süssmandelöl (graulichweiss), Se-

samöl (weiss), Bucheckernöl (farblos). c) Ochsen- und Hammelklauenfett, Oelsäure und Cachelotthran (farblos).

Gelb: a) Leinöl (strohgelb oder blassgelb mit dunkelgelben Adern, hellgelb). b) Olivenöl (Höllenöl, zeisiggelb), Rüböl (strohgelb), Erdnussöl (blassgelb), Leindotteröl (strohgelb), Sesamöl (orangegelb), Cottonöl (blassgelb). c) Ochsenklauenfett (rothgelb), Pferdeklauenfett (orangegelb), Walfischthran (strohgelb), Robbenthran (röthlichgelb), Fischthran (goldgelb), Dorschleberthran (strohgelb), Rochenleberthran (blassgelb).

Grün: a) Leinöl, Hanföl (nach dem Umrühren grünlich). b) Olivenöl (grünlichgelb), Colzaöl, Rüböl (meergrün), Leindotteröl (blassgrün). c) Kein Oel.

### Verfahren von Glaessner.[1])

Glaessner hat ein Schema zur Unterscheidung der fetten Oele gegeben, in welchem neben Farbenreactionen auch physikalische Eigenschaften der Oele berücksichtigt werden. Als Reagentien werden Kalilauge, rothe rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure angewendet. Mit den beiden Säuren wurden folgende Erscheinungen beobachtet.

**Salpetersäure:** In einem Reagensglase werden vorsichtig gleiche Volumina Oel und rothe rauchende Salpetersäure zusammengegossen. An der Berührungsstelle bildet sich eine Zone, diese ist:

Hellgrün und schmal, das Oel flockig und undurchsichtig: Mandelöl.

Dunkelgrün, nach oben zu rosa: Mohnöl.

Hellblaugrün und breit: Olivenöl.

Braunroth: Leberthran.

Grün, nach oben roth, das ganze Oel färbt sich nach einiger Zeit roth: Leinöl.

Braunroth, nach unten grünlich: Rüböl.

**Schwefelsäure:** die Berührungsstelle zwischen 10 Tropfen Oel und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure ist:

Grün, mit braunen Streifen: Rüböl.

Gelb, beim Schütteln bräunlicholivengrün: Mohnöl, Madiaöl.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 149. 201.

Rothe, bald in Schwarz übergehende Streifen ziehen sich durch die Flüssigkeit: Thran.

Gleiche Volumina Oel und Schwefelsäure geben:

Dunkelgrün (beim Schütteln): Rüböl.

Grün (Berührungsstelle): Leinöl, Hanföl.

Roth: Thran.

Mit dem 20fachen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt, gibt Thran beim Schichten mit Schwefelsäure eine prachtvoll violette, rasch in Braun übergehende Färbung.

# XI.

# Untersuchung der festen Fette und Wachsarten.

---

Zur Unterscheidung der einzelnen festen Fette und Wachsarten von einander und zur Untersuchung von Gemischen bieten ausser den äusseren Eigenschaften, wie Farbe, Consistenz, Grad der Durchsichtigkeit u. s. w. die meisten Anhaltspunkte:

1. Das specifische Gewicht.
2. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt des Fettes.
3. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt der daraus abgeschiedenen Fettsäuren.
4. Die Hehner'sche, Köttstorfer'sche, Reichert'sche und Hübl'sche Zahl.

Auch das Verhalten gegen Lösungsmittel, die Untersuchung des unverseifbaren Antheiles, das qualitative Verhalten bei der Verseifung etc. geben oft werthvolle Aufschlüsse.

Viele butterartige oder feste Fette lassen sich durch Abpressen bei gewöhnlicher Temperatur oder mässiger Wärme in ein Oel und ein festes Fett von höherem Schmelzpunkte als das ursprüngliche trennen, die Untersuchung der beiden Antheile lässt dann häufig ein weit sicheres Urtheil über Verfälschungen zu (z. B. S. 277).

## 1. Specifische Gewichte der festen Fette.

Die Angaben über die specifischen Gewichte der Fette schwanken beträchtlich, wie der Vergleich der bei jedem einzelnen Fette angeführten Zahlen lehrt. Zur Gewinnung einer Uebersicht seien hier einige der diesbezüglichen Tabellen angeführt:

Spec. Gewichte der festen Fette bei 15°C. Nach Hager[1]).

| | |
|---|---|
| Butterfett (geklärt) | 0·938—0·940 |
| - (mehrere Monate altes) | 0·936—0·937 |
| Kunstbutter | 0·925—0·930 |
| - Wiener | 0·924—0·925 |
| Schweinefett (frisches) | 0·931—0·932 |
| Rindstalg | 0·925—0·929 |
| Hammeltalg | 0·937—0·940 |
| Cacaoöl (frisches) | 0·950—0·952 |
| - (sehr altes) | 0·945—0·946 |
| Stearinsäure (geschmolzen) | 0·964 — |
| - (krystallisirt) | 0·967—0·969 |
| Wachs (gelbes) | 0·959—0·962 |
| - (afrikanisches) | 0·960 — |
| Ceresin (gelbes) | 0·925—0·928 |
| Japanwachs | 0·977—0·978 |
| - (sehr alt) | 0·963—0·964 |
| Wachs (weisses) | 0·919—0·925 |
| Ceresin (sehr rein weiss) | 0·905—0·908 |
| - (weiss) | 0·923—0·924 |
| Colophonium | 1·100 — |

Spec. Gewichte der festen Fette bei 15°C. Nach Dieterich[2]).

| | |
|---|---|
| Wachs, weiss | 0·973 |
| - gelb | 0·963—0·964 |
| Japanwachs | 0·975 |
| Ceresin, weiss | 0·918 |
| - , halbweiss | 0·920 |
| - , gelb | 0·922 |
| Ozokerit, roh | 0·952 |
| Walrath | 0·960 |
| Colophonium, amerik. | 1·108 |
| - , franz. | 1·104—1·105 |
| Cacaoöl | 0·980—0·981 |
| Paraffin, mittelhart | 0·913—0·914 |
| Fichtenharz, gereinigt | 1·045 |
| Rindertalg | 0·952—0·953 |
| Hammeltalg | 0·961 |
| Stearin | 0·971—0·972 |

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1879. 1160

[2]) Wagner's Jahresbericht 1882. 1028.

Spec. Gewichte der festen Fette bei 100° C. bezogen auf Wasser von 15° C.

Nach Allen[1]) und Königs.

A. Fette die keine Glyceride niederer Fettsäuren enthalten:

| | | |
|---|---|---|
| 1. Vegetabilische Fette. | Cacaobutter | 0·857 |
| | Palmöl | 0·857 |
| | Japanwachs | 0·873 |
| 2. Thierische Fette. | Schweinefett | 0·861 |
| | Talg (Rinder- u. Hammel-) | 0·860 |
| | Pferdefett | 0·861 |
| | Oleomargarin | 0·859 |

B. Fette, welche Glyceride der niederen Fettsäuren enthalten:

| | | |
|---|---|---|
| 1. Vegetabilische Fette. | Cocosöl | 0·863 |
| | Palmkernöl | 0·866 |
| 2. Thierische Fette. | Butterfett | 0·865—0·868 |

Das specifische Gewicht der Glieder der Gruppe B ist grösser als das der Gruppe A.

## 2. Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der festen Fette.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der einzelnen Fette werden sehr verschieden angegeben, was in der wechselnden Beschaffenheit der Fette, in den Unregelmässigkeiten beim Schmelzen und Erstarren und in der Anwendung verschiedener Methoden seinen Grund hat. (Vergl. S. 56.)

Hier seien die von Wimmel[2]) und Rüdorff[3]) gefundenen Werthe angeführt:

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette nach Wimmel.

| | Schmilzt bei: | Trübt sich bei: | Erwärmt sich dabei auf: |
|---|---|---|---|
| Rindertalg, frischer | 43 °C. | 33 °C. | 36—37 °C. |
| Rindertalg, älterer | 42·5 - | 34 - | 38 °C. |
| Hammeltalg, frischer | 47 - | 36 - | 40—41 °C. |
| Hammeltalg, älterer | 50·5 - | 39·5 - | 44—45 - |
| Schweineschmalz | 41·5—42 °C. | 30 - | 32 °C. |
| Butter, frische | 31—31·5 - | 19—20 °C. | 19·5—20·5 °C. |
| Fassbutter | 32·5 °C. | 24 °C. | 25·5 °C. |
| Japanwachs | 52·5—54·5 °C. | 40·5—41 °C. | 45·5—46 °C. |
| Cacaobutter | 33·5—34 °C. | 20·5 °C. | 27—29·5 - |

[1]) Moniteur scient. 14. 722. — Die auf die thierischen Fette bezüglichen Zahlen rühren von Königs her.

[2]) Wagner's Jahresbericht 1868. 718 u. 1871. 854.

[3]) Poggendorff's Annalen 145. 286.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cocosöl | 24·5° C. | 20—20·5° C. | 22—23° C. |
| Palmöl, frisches, weiches | 30° C. | 21° C. | 21·5° C. |
| Palmöl, frisches, härteres | 36 - | 24 - | 35 - |
| Palmöl, altes | 42 - | 38 - | 39·5 - |
| Muskatbutter | 43·5—44° C. | 33 - | 41·5—42° C. |
| Bienenwachs, gelbes | 62—62·5 - | erstarren gleich unter dem Schmelzpunkte ohne Erwärmung. | |
| Wallrath | 44—44·5 - | | |

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette nach Rüdorff.[1])

| | Schmilzt bei: | Erstarrt bei: | Die Temperatur steigt beim Erstarren auf: |
|---|---|---|---|
| Gelbes Wachs | 63·4 | 61·5 | — |
| | | 62·6 | — |
| | | 62·3 | — |
| Weisses Wachs | 61·8 | 61·6 | — |
| Paraffin | 49·6 | 49·6 | — |
| | 52·5—54·0 | 53·0 | — |
| | 53·0 | 52·9 | — |
| | 52·7—53·2 | 52·7 | — |
| Walrath | 43·5 | 43·4 | — |
| | 44·1—44·3 | 44·2 | — |
| Stearinsäure, technische | 55·3 | 55·2 | — |
| | 56·2—56·6 | 55·8 | — |
| | 56·0—56·4 | 55·7 | — |
| Japanwachs | 50·4—51·0 | — | 50·8 |
| Cacaobutter | 33·5 | — | 27·3 |
| Muscatbutter | 70—80 | — | 41·7—41·8 |
| Hammeltag | 46·5—47·4 | 32—36 | um einige Grade |
| Rindertalg | 43·5—45·0 | 27—35 | |

**3. Schmelz- und Erstarrungspunkte der aus den festen Fetten gewonnenen Fettsäuren.**

Zur Beurtheilung der Fette sind, wie wiederholt erwähnt, die Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren weit geeigneter, als die der Fette selbst.

v. Hübl untersuchte die folgenden Fette:

| Die Fettsäure aus: | Schmilzt bei: | Erstarrt bei: |
|---|---|---|
| Oleomargarin | 42·0° C. | 39·8° C. |
| Palmöl | 47·8 - | 42·7 - |
| Lorbeeröl | 27·0 - | 22·0 - |
| Talg | 45·0 - | 43·0 - |

[1]) Als Schmelzpunkt bezeichnet Rüdorff jene Temperatur, bei welcher das Fett sich von einer damit überzogenen Thermometerkugel in erwärmtem Wasser loslöst.

| Die Fettsäure aus: | Schmilzt bei: | Erstarrt bei: |
|---|---|---|
| Wollschweissfett | 41·8 - | 40·0 - |
| Cacaobutter | 52·0 - | 51·0 - |
| Muscatbutter | 42·5 - | 40·0 - |
| Butterfett | 38·0 - | 35·8 - |
| Cocosnussöl | 24·6 - | 20·4 - |

Eine Uebersicht der Erstarrungspunkte der Fettsäuren aus talgartigen Fetten findet sich S. 270.

### 4. Hehner'sche, Reichert'sche, Köttstorfer'sche und Hübl'sche Zahl.

Die Hehner'schen Zahlen liegen bei den meisten festen Fetten bei 95—96, die Reichert'schen unter 0·5, die Köttstorfer'schen bei ca. 196. Abweichungen, welche zur Erkennung und Beurtheilung einzelner Fette dienen können, kommen vornehmlich vor:

1. Bei der Hehner'schen Zahl: Butter (im Mittel 87·5), Wachsarten (über 100).

2. Bei der Reichert'schen Zahl: Butter (14), Cocosfett (3·7).

3. Bei der Köttstorfer'schen Zahl: Butterfett (Mittel 227), Cocosöl (Mittel 255), Palmkernöl (257·6), sämmtliche Wachsarten, z. B. Bienenwachs (97—107), Carnaubawachs (79), Walrath (108·1).

Jodzahlen der festen Fette. Nach v. Hübl und Moore.

| Name des Fettes | Jodzahl nach | |
|---|---|---|
| | v. Hübl[1]) | Moore[2]) |
| Knochenöl | 68·0 | — |
| Schweineschmalz | 59·0 | 61·9 |
| Oleomargarin | 55·3 | 50·0 |
| Palmöl | 51·5 | 50·3 |
| Lorbeeröl | 49·0 | — |
| Talg | 40·0 | — |
| Wollschweissfett | 36·0 | — |
| Cacaobutter | 34·0 | — |
| Muscatbutter | 31·0 | — |
| Butterfett | 31·0 | 19·5—38·0 |
| Cocosnussöl | 8·9 | 8·9 |
| Japanwachs | 4·2 | — |

[1]) Dingler's Journal S. 253. 281.

[2]) Americ. Chemical Journal 6. Heft 6.

Jodzahlen der Fettsäuren aus festen Fetten.
Nach Morawski und Demski[1]).

| | |
|---|---|
| Knochenöl rohes | 57·4 |
| - raffin. | 55·7—57·3 |
| Rindstalg | 25·9—32·8 |
| Palmkernfett, roh | 12·07 |
| Cocosfett | 8·39—8·79 |
| Palmkernfett, raffin. | 3·6—4·7 |

[1]) Dingler's Journal 258. 41.

# XII.

# Beschreibung der einzelnen Fette und Wachsarten.

## A. Flüssige Fette.

### I. Trocknende Oele.

Die wichtigsten trocknenden Oele sind: Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl, Sonnenblumenöl und Madiaöl.

#### 1. Leinöl.

*Flachsöl. — Oleum Lini. — Huile de lin. — Linseed oil.*[1])

Spec. Gewicht des Oeles bei 15° C.: 0·9347 (Schübler), 0·9325 (Souchère), 0·930—0·935 (Allen). — Bei 18° C.: Rohes L. 0·9299, gekochtes L. 0·9411 Stilurell. — Bei 12° C. 0·939, bei 25° 0·930, bei 50° 0·921, bei 94° 0·881 (Saussure).

Spec. Gewicht der Fettsäuren bei 100°: 0·8599 (Archbutt und Allen).

Erstarrungspunkt des Fettes: Wird bei — 16° nach einigen Tagen fest (Gusserow), — 27° (Chateau), schmilzt bei — 16 bis — 20° (Glässner).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 11·12° (Allen), 17·0° (Hübl).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 13·3° (Hübl).

Verseifungszahl. 189—195 (Allen), 195·2 (Moore).

Jodzahl. 158 (Hübl), 155·2 (Moore). Jodzahl der freien Fettsäuren 155·2—155·9 (Morawski und Demski).

Das Leinöl wird aus den Samen des Flachses oder Leines, Linum usitatissimum gewonnen. Kalt geschlagenes Leinöl ist hellgelb, das

[1]) Die englischen und französischen Bezeichnungen der Fette sind durchweg Dr. Carl Schädler's vortrefflichem Werke: Die Technologie der Fette und Oele, entnommen.

warm gepresste bräunlich gelb. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack. An der Luft wird es unter Sauerstoffaufnahme bald ranzig und dickflüssig, in dünner Schichte trocknet es zu einem neutralen, in Aether unlöslichen Körper, dem Linoxyn, ein. Es wird mit Thran, Rüböl, Hanföl und Leindotteröl verfälscht.

Die Erkennung eines Oeles als reines Leinöl gelingt am raschesten durch die Bestimmung der Jodzahl, da Leinöl als das am stärksten trocknende Oel die höchste Jodzahl besitzt.

Hübl fand bei 5 Leinölen verschiedener Herkunft 156, 157, 158, 159 und 160, im Mittel 158, Moore 155·2.

Das Jodabsorptionsvermögen nimmt nur wenig ab, wenn man das Oel lange stehen lässt, etwas mehr, wenn man es zu Firniss kocht. Ein fünfzehn Jahre altes Oel besass die Jodzahl 156, ein Leinöl von der Jodzahl 156 gab nach der Umwandlung in Firniss 148, wobei der Schmelzpunkt der Fettsäuren auf 17·5° stieg.

Maumené[1]) unterscheidet Leinöl von anderen Oelen durch Verseifung mit Kalilauge. 10 ccm Oel werden 1 Stunde mit 20 ccm einer Kalilösung erwärmt, welche so gestellt ist, dass 20 ccm davon 123 ccm Doppeltnormalschwefelsäure absättigen, wobei die Leinöle eine in der Hitze sehr feste Seife geben, welche auch in der Kälte noch fest ist und durch einfaches Abtropfenlassen von der Lauge getrennt werden kann. Die letztere neutralisirt bei verschiedenen Leinölen noch sehr ungleiche Mengen der Doppeltnormalsäure, z. B. 72·3 und 105·0 ccm, während die ganze Menge der angewendeten Lauge 123 ccm brauchen würde.

Auch das Verhalten gegen Schwefelsäure kann zur Erkennung des Leinöles dienen, indem man entweder die Temperaturerhöhung misst, welche beim Vermischen eintritt (S. 189), oder die Reaction beobachtet, welche stattfindet, wenn man 10 Tropfen Oel mit 3 Tropfen Schwefelsäure vorsetzt. Leinöl gibt dabei eine rothbraune Harzmasse. Waren fremde Oele beigemengt, so wird nur das Leinöl verharzt und die braunen Harzflocken schwimmen in den anderen Oelen.

Maumené fand beim Vergleiche einiger Leinölsorten, dass beim Vermischen von je 25 Gramm der mit Olivenöl verdünnten Proben mit 5 ccm englischer Schwefelsäure Temperaturerhöhungen von 38·0—66·2°[2]) eintreten. Dieselben Proben unter genau denselben Be-

---

[1]) Compt. rendus 92·723.

[2]) Nach der Umrechnung auf reines Leinöl.

dingungen mit einer Schwefelsäure gemischt, welche auf 320° C. erhitzt und unmittelbar nach dem völligen Erkalten verwendet wurde, gaben Temperaturerhöhungen von 112—148°.

Der Werth eines Leinöles ist zum grössten Theil durch den Grad seiner Trockenfähigkeit bedingt, welche man am besten nach der Methode von Livache (S. 190) ermittelt.

Zum Nachweise fremder Oele in Leinöl bedient man sich der oben angeführten Reactionen. Eine Zumischung von nur 10 Procent eines nicht oder schwach trocknenden Oeles (z. B. Cottonöl, Rüböl) liesse sich z. B. mit der Jodzahl leicht nachweisen. Rüböl kann ferner an seinem Schwefelgehalte, Cottonöl mit Hülfe des Verfahrens von Rödiger (S. 228) leicht nachgewiesen werden.

Ein Zusatz von Hanföl lässt sich nach Crace-Calvert (S. 199) mit Salpetersäure von 1·180 spec. Gewicht erkennen, indem sich reines Leinöl gelb, hanfölhaltiges schmutzig grün färbt. Ferner gibt hanfölhaltiges Leinöl mit concentrirter Salzsäure eine gelbgrüne, reines Leinöl eine gelbe Färbung.

Die Erkennung von Thranen gelingt leicht mit Hülfe der Farbenreactionen, ein Zusatz von Harz oder Harzöl wird nach den allgemeinen Methoden nachgewiesen.

Leinölfirniss. Nach Fox[1]) kommen Leinölfirnisse in den Handel, denen ungekochtes Leinöl zugesetzt ist, wodurch ihre Trockenfähigkeit abnimmt. Da zu Firniss gekochtes Leinöl kein Glycerin mehr enthält, so lässt sich eine solche Verfälschung der Qualität und Quantität noch leicht nach S. 88 nachweisen.

## 2. Mohnöl.

*Oleum Papaveris. — Huile d'oeilette, d'oliette, de pavot du pays, Huile blanche. — Poppy oil, Poppy seed oil, Maw oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·924 (Souchère), 0·924—0·937 (Allen), 0·9262 (Clarke), bei 18° C. 0·9245 (Stilurell).

Erstarrungspunkt: — 18° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20·5° C.

Erstarrungspunkt; 16·5° C. (Hübl).

---

[1]) Chem. Zeitung 9. 66.

Hehner'sche Zahl: 95·38 (Dietzell u. Kressner). — Verseifungszahl: 194·6 (Valenta), 192·8 (Moore). — Jodzahl: 136 (Hübl), 134·0 (Moore).

Aus den Samen des Mohnes, Papaver somniferum. „Weisses Mohnöl" ist farblos oder schwach goldgelb, das „rothe Mohnöl" stammt von der zweiten Pressung her.

Mohnöl wird selten und dann meist mit Sesamöl verfälscht. Seine Auffindung in anderen Oelen (s. Olivenöl) wird durch sein hohes specifisches Gewicht und durch seine hohe Jodzahl erleichtert. Gegen Reagentien ist es sehr indifferent.

Mischt man 10 Gramm der Probe mit 10 Gramm Salpeterschwefelsäure (1 : 1), so färbt sich Mohnöl ziegelroth, Sesamöl grasgrün (Behrens).

### 3. Hanföl.

*Oleum Cannabis. — Huile de chanvre, de Chènevis. — Hemp seed oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9255 (Souchère), 0·925—0·931 (Allen), 0·9276 (Fontenelle), 0·9270 (Chateau).

Erstarrungspunkt: Wird bei — 15° C. dick, bei — 27·5° fest.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19·0° C., Erstarrungspunkt 15·0° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 193·1 (Valenta). — Jodzahl: 143 (Hübl). Jodzahl der freien Fettsäuren: 122·2—125·2 (Morawski u. Demski).

Das Hanföl wird aus den Samen des Hanfes, Cannabis sativa gewonnen. Frisch gepresst ist es hellgrün bis grünlich gelb, wird aber mit der Zeit braungelb. Es hat einen eigenthümlichen Geruch, milden Geschmack und trocknet sehr leicht. Es löst sich in 30 Theilen kalten Alkohols, eine Lösung in 12 Theilen kochenden Alkohols scheidet beim Erkalten Stearin aus.

Characteristische Farbenreactionen des Hanföls sind:

Beim Kochen mit Natronlauge (Spec. Gew. 1·340) gibt es eine braungelbe, feste (Leinöl eine gelbe, flüssige) Seife.

Schwefelsäure färbt Hanföl (ebenso Leinöl) intensiv grün.

Ein Gemisch von gleichen Theilen Wasser, concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gibt beim Vermischen mit dem 5fachen Volumen Oel eine Grünfärbung, welche sodann in Schwarz übergeht und erst nach 24 Stunden rothbraun wird.

Concentrirte Salzsäure färbt frisches Oel grasgrün, älteres gelbgrün.

Reines Hanföl lässt sich leicht an seiner sehr hohen Jodzahl erkennen. Gemenge, welche dieselbe Jodzahl zeigen, könnten nur mit Hilfe von Leinöl hergestellt werden, dessen Preis aber höher ist, so dass umgekehrt Leinöl mit Hanföl verfälscht wird. Ausserdem gibt verfälschtes Hanföl nicht die Schwarzfärbung mit Salpeterschwefelsäure. Ueber seinen Nachweis in Leinöl s. dort.

### 4. Nussöl.

*Wallnussöl. — Oleum Iuglandis, Oleum Nucum Iuglandis. — Huile de noix. — Wal nut oil, Nut oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·926 (Souchère), 0·925—0·926 (Allen), bei 12° C. 0·928, bei 25° C. 0·919, bei 94° C. 0·871 (Saussure).

Erstarrungspunkt: Wird bei — 15° C. dick und gefriert bei — 27·5° zu einer weissen Masse.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20·0° C.

Erstarrungspunkt: 16·0° (Hübl).

Verseifungszahl 196·0 (Valenta), Jodzahl 143·0 (Hübl).

Wird aus den Samen des Wallnussbaumes, Iuglans regia gewonnen. Das kaltgepresste Oel ist dünnflüssig, farblos oder hellgrünlichgelb, von angenehmem Geruch und Geschmack, das warmgepresste ist grünlich, von scharfem Geschmack und Geruch.

Das Oel bedarf mehr als 100 Theile kalten, ca. 60 Theile heissen Alkohols zu seiner Lösung. Beim Erkalten scheiden sich Fettsäurekrystalle aus.

Es enthält vornehmlich die Glyceride der Leinölsäure, Oelsäure, Myristinsäure und Laurinsäure.

Eine Verfälschung mit Leinöl erkennt man an der höheren Jodzahl und an der Schwefelsäureprobe, bei welcher Nussöl keine Harzmasse gibt.

### 5. Sonnenblumenöl.

*Oleum Helianthi annui. — Huile de tournesol. — Sunflower oil. — Turnsol oil.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: 0·9262 (Chateau), 0·924—0·926 (Allen).

Erstarrt bei — 16° C. — Schmelzpunkt der Fettsäuren: 23·0°, Erstarrungspunkt: 17·0° C. (Bach).

Aus den Samen der gemeinen Sonnenblume, Helianthus annuus. Klar, hellgelb, angenehm riechend, von mildem Geschmack, langsam trocknend. (Chateau.)

### 6. Madiaöl.

*Oleum Madiae. — Huile de Madia. — Madia oil.*

Spec. Gewicht bei 15° C.: Rohes Oel 0·9350, raffinirtes 0·9286.

Erstarrt bei — 10 bis — 11° (warmgepresst), bei — 25° (kaltgepresst).

Wird aus den Samen der Oelmadie (Madia sativa), einer Composite gewonnen. Dunkelgelb, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche. (Chateau.)

## II. Nicht trocknende und schwach trocknende Pflanzenöle.

Die wichtigsten nicht trocknenden Oele des Pflanzenreiches sind: Olivenöl, Mandelöl, Aprikosenkernöl, Rüböl, Colzaöl, Senföl, Hederichöl, Sesamöl, Arachisöl, Bucheckernöl, Behenöl.

Schwach trocknende Oele sind: Cottonöl, Leindotteröl, Crotonöl und Ricinusöl.

### 1. Olivenöl.

*Baumöl, Provenceröl, Aixer Oel. — Oleum Olivarum. — Huile d'olive de Provence. — Olive, Sweet, Salad, Virgin oil.*

Specifisches Gewicht des Oeles: Bei 15° C.: Bestes 0·9178, Gallipoli 0·9196 (Clarke), 0·914—0·917 (Allen), Jungfernöl 0·9163, ordinäres 0·9160 (Pariser Labor.) — Bei 18° C.: Gelbgrünes 0·9144, blasses 0·9163, dunkles 0·9199 (Stilurell). — Bei 23° C. 0·912—0·914 (Dieterich). — Bei 12° C. 0·9192, bei 15° C. 0·9177, bei 25° C. 0·9109, bei 50° C. 0·8932, bei 94° 0·8625 (Saussure).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren: Bei 100° C. 0·8429, 0·8444 (Archbutt).

Erstarrungspunkt: Beginnt bei + 2° C. sich zu trüben, setzt bei — 6° C. 28 Procente Stearin ab (Chateau).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 23·98 — 24·44° (Allen), 22° C. (Pariser Labor.), Anfang des Schmelzens: 23—24°, Ende 26—27° (Bensemann), Schmelzpunkt 26°, Erstarrungspunkt 21·2° C. (Hübl). Schmelzpunkt 26·5 bis 28·5° C., Erstarrungspunkt nicht unter 22° C. (Bach).

Verseifungszahl: 191·8 (Köttstorfer), 191·7 (Valenta), 191—196 (Allen), 185·2 (Moore).

Hehner'sche Zahl: 95·43 (West-Knights). — Reichert-sche Zahl: 0·3 (Medicus und Scheerer). — Jodzahl: 82·8 (Hübl), 83·0 (Moore). — Jodzahl der Fettsäuren: 86·1 (Morawski und Demski).

Das Olivenöl wird aus dem Fleische der Frucht des Oelbaumes (Olea europaea) gewonnen. Es kommen sehr verschiedene Sorten Olivenöl in den Handel, deren Güte von sehr vielen Umständen abhängig ist, so von der Varietät der Oliven, dem Grade der Reife, der Art des Einsammelns, Stärke des Pressens und so weiter. Die feinsten Sorten, nämlich Jungfernöl, Provencer- und Aixer-Oel werden als Speiseöle benutzt, die weniger feinen dienen zur Beleuchtung und Seifenfabrikation. Verschiedene aus den Pressrückständen gewonnene Produkte werden Nachmühlenöle, Höllenöle, Sottochiari etc. genannt.

Tournanteöl ist ein aus vergohrenen Oliven dargestelltes Produkt, welches viel freie Säure enthält und dadurch die Fähigkeit erhalten hat, beim Schütteln mit Sodalösung eine sehr vollständige Emulsion zu geben, die sich auch bei längerem Stehen nicht trennt.

Die Farbe des reinen Olivenöls schwankt zwischen farblos und goldgelb, zuweilen ist es von Chlorophyll grün gefärbt. Sein Geschmack ist mild und angenehm.

Olivenöl enthält ca. 28 Procente fester Glyceride (Palmitin, Stearin und wenig Arachin) und 72% Oleïn. Auch Cholesterin ist darin gefunden worden.

Es wird am häufigsten mit Sesamöl, Rüböl, Mohnöl, Cottonöl und Arachisöl verfälscht.

Die im X. Abschnitte beschriebenen physikalischen und chemischen Methoden werden in folgender Weise zur Erkennung von Verfälschungen des Olivenöles benutzt.

1. Das specifische Gewicht: das spec. Gewicht des reinen Olivenöles ist bei 15° C. 0·914—0·917, steigt aber bei heissgepressten Baumölen, die mehr Palmitin und Stearin enthalten, bis 0·920, ja selbst bis 0·925. Ebenso haben ranzige Oele ein grösseres specifisches Gewicht. Ist das specifische Gewicht einer Sorte hellen Olivenöles grösser als 0·917, so ist eine Verfälschung mit Sesamöl, Cottonöl oder Mohnöl wahrscheinlich, dagegen werden Zusätze

von Arachisöl oder Rüböl durch die Dichtenbestimmung nicht angezeigt, weil die Unterschiede zu gering sind.

Zur Dichtenbestimmung des Olivenöles sind eigene Aräometer (Oleometer) construirt worden, so von Lefèbre, Gobley, Fischer, Langlet und Anderen, die entweder die specifischen Gewichte oder nach verschiedenen Principien berechnete Grade angeben. Bei einigen befinden sich Marken an jenen Stellen der Scala, bis zu welchen das Aräometer in den wichtigsten Oelen einsinkt (s. auch S. 50).

Souchère[1]) glaubt mit Hilfe des Lefèbre'schen Oleometers nicht nur Olivenöl von anderen Oelen unterscheiden zu können, sondern auch den Gehalt des Olivenöles an einem fremden Oele, wenn dessen Natur bekannt ist, quantitativ bestimmen zu können. Dies ist für Rüböl (Colzaöl) und Erdnussöl gewiss unrichtig und auch für andere Oele sehr zweifelhaft. Trotzdem sei die von Souchère entworfene Tabelle hier angeführt.

Auf je 100 Theile Olivenöl sind 10, 20, 30, 40 und 50 Theile eines anderen Oeles zugesetzt und das specifische Gewicht bei 15° C. ermittelt.

| Name des Oeles | Spec. Gew. des reinen Oeles | 10/100 | 20/100 | 30/100 | 40/100 | 50/100 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Olivenöl | 0·9153 | — | — | — | — | — |
| Colzaöl | 0·9142 | 0·91519 | 0·91508 | 0·91497 | 0·91486 | 0·91475 |
| Sesamöl | 0·9225 | 0·91602 | 0·91674 | 0·91741 | 0·91818 | 0·91890 |
| Cottonöl | 0·923 | 0·91607 | 0·91684 | 0·91761 | 0·91838 | 0·91915 |
| Erdnussöl | 0·917 | 0·91547 | 0·91564 | 0·91581 | 0·91598 | 0·91615 |

Im Pariser städtischen Laboratorium wird nach einer Mittheilung von Muntz das von Langlet construirte „Aréomètre thermique" zur Untersuchung von Olivenöl angewendet. Dasselbe ist so construirt, dass die Angaben der Spindel und des im Innern des Instrumentes befindlichen Thermometers in reinem Olivenöl bei jeder Temperatur gleich sind. Die beiden Angaben differiren jedoch von einander, wenn das Oel verfälscht ist. Dadurch können schon kleine Zusätze von Sesamöl, Cottonöl, Mohnöl oder Hanföl erkannt werden, wogegen auch bedeutende Verfälschungen mit Erdnussöl und Rüböl übersehen werden können. Bei reinem Olivenöl beträgt der Fehler des Instrumentes, d. i. die Differenz zwischen Thermometer und

[1]) Moniteur scient. 11. 791.

Spindelangabe nach Muntz im Maximum 1 Grad, liegt aber meist unter 0·5 Graden.

Folgendes sind beispielsweise die Angaben in reinen Oelen und in Mischungen:

| | Thermometer | Spindel |
|---|---|---|
| Arachisöl | 18·7° C. | 15·8 Grade |
| Erdnussöl | 18·9 - | 11·0 - |
| Cottonöl | 18·9 - | 10·5 - |
| 75 Th. Olivenöl 25 Th. Cottonöl | 18·1 - | 16·1 - |
| 67 - - 33 - - | 18·6 - | 15·8 - |
| 75 - - 25 - Sesamöl | 18·3 - | 16·5 - |
| 67 - - 33 - - | 18·6 - | 16·1 - |
| 75 - - 25 - Colzaöl | 18·3 - | 18·5 - |
| 75 - - 25 - Erdnussöl | 18·1 - | 17·2 - |
| 67 - - 33 - | 18·7 - | 17·5 - |
| 52 - - 48 - - | 18·7 - | 17·4 - |

2. Erstarrungspunkt und Härte des erstarrten Olivenöles. Wie aus der Tabelle S. 182 hervorgeht, erstarrt Olivenöl bei einer höheren Temperatur als alle anderen Oele.

Der Härtegrad des erstarrten Olivenöles kann nach Serra Carpi[1]) zur Erkennung seiner Reinheit dienen, indem alle fremden Oele, sowie verfälschte Olivenöle eine weit geringere Härte besitzen. Die Prüfung wird in folgender Weise vorgenommen: Die Probe wird durch 3 Stunden auf —20° C. gehalten, dann stellt man mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung ein cylindrisches, unten konisches Eisenstäbchen von 1 cm Länge und 2 mm Durchmesser darauf und beschwert es, bis es vollständig einsinkt. Dazu war bei reinstem Olivenöl eine Belastung mit 1700 g, bei weniger guten Sorten mit nicht ganz 1000 g, bei Baumwollensamenöl mit nur 25 g nothwendig. Auch der Apparat von Legler (s. unten) liesse sich hier verwenden.

3. Der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt der freien Fettsäuren wird nach den S. 182 gegebenen Daten besonders gute Anhaltspunkte zur Entdeckung von Cotton- und Arachisöl in Olivenöl bieten, doch dürfte es sich empfehlen, die gefundenen Werthe nicht mit den in den Tabellen enthaltenen zu vergleichen, sondern selbst noch Controleversuche mit reinen Oelen durchzuführen. Für Mischungen von Olivenöl mit anderen Oelen findet Bach folgende Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren:

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 566.

| Fettsäuren aus: | Schmelzpunkt: | Erstarrungspunkt: |
|---|---|---|
| Reines Olivenöl | 26·5—28·5° C. | Ueber 22 ° C. |
| Olivenöl mit 20% Sonnenblumenöl | 24 ° C. | 18 - |
| - - 20% Cottonöl | 31·5 - | 28 - |
| - - 33 1/3 % Rüböl | 23·5 - | 16·5 - |

4. Das elektrische Leitungsvermögen des Olivenöles ist weit geringer als das aller anderen Pflanzenöle, nach Rousseau 675 mal kleiner als das des sonst schlechtest leitenden Oeles, so dass die Prüfung des elektrischen Leitungsvermögens einen sehr sicheren Schluss auf die Reinheit der Probe ziehen lässt. Palmieri hat zu diesem Zwecke ein leicht zu handhabendes „Diagometer" construirt.

5. Die Löslichkeitsverhältnisse des Olivenöles. Olivenöl kann von Ricinusöl und Olivenkernöl durch deren leichte Löslichkeit in Alkohol und Eisessig, von Rüböl, Rapsöl, Hederichöl durch deren Verhalten gegen Eisessig (S. 184) unterschieden werden. Wie man das Verhalten der freien Fettsäuren gegen Alkohol-Essigsäure zu seiner Prüfung benutzen kann, ist schon S. 186 erwähnt worden. Nachzutragen wäre hier nur noch, dass mit mindestens 25 Procent Cottonöl oder Sesamöl versetzte Olivenöle bei dieser Prüfungsmethode körnige Niederschläge geben, geringere Zusätze aber nicht kenntlich sind. Für Rüböl liegt die Grenze der Kenntlichkeit schon bei 50 Procent. (S. auch die Prüfung auf Arachisöl S. 229.)

6. Ueber die Anwendung der quantitativen chemischen Reactionen zur Untersuchung des Olivenöles braucht hier nur wenig hinzugefügt zu werden. Die Jodzahl gibt ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung reinen Olivenöles, indem fast alle zur Verfälschung gebrauchten Oele höhere Jodzahlen zeigen. Hübl fand die Jodzahlen von 20 Proben Olivenöl sehr übereinstimmend, nämlich zwischen 81·6 bis 84·5 liegend. Man kann auf diese Weise noch 5 Procente eines trocknenden Oeles und 15 Procent Cotton-, Sesam-, Arachis- oder Rüböl mit Sicherheit erkennen.

Die Elaïdinprobe hat Legler[1]) so modificirt, dass sie zur Untersuchung von Olivenölproben dienen kann. Die Elaïdinmasse aus reinem Olivenöl ist sehr fest, die der anderen nicht trocknenden Oele schmierig, so dass sich bei der Messung des Härtegrades reiner oder verfälschter Oele sehr bedeutende Differenzen ergeben. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, verwendet Legler folgenden Apparat:

[1]) Chemiker Zeitung 8. 1657.

Ein Stück Verbrennungsrohr dient zur Aufnahme eines Glasstabes und einer Spiralfeder. An ersterem ist mittelst einer Hülse ein Brettchen befestigt. Ferner ist der Glasstab an einer innerhalb des Rohres gelegenen Stelle zu einer Scheibe verdickt, welche zu seiner Führung dient und mittelst welcher er auf der Spiralfeder aufsitzt. Die Spannkraft der Feder ist so gewählt, dass 20—50 g Belastung einen deutlichen Ausschlag geben und andererseits die Feder durch das Gewicht des Stabes allein noch nicht zu weit in das Rohr hineingedrückt wird. Der Glasstab endigt in eine stumpfe Spitze. Der Punkt, bis zu welchem der unbelastete Glasstab in das Rohr einsinkt, ist mit 0 bezeichnet, und von da nach oben eine Millimetertheilung angebracht. Die Elaïdinmasse wird aus 10 ccm Oel, 10 ccm 25-procentiger Salpetersäure und 1 g Kupferdraht bereitet. Man lässt einen Tag stehen und schmilzt zweimal durch Einstellen in warmes Wasser um. Dann bringt man die Spitze des in einem Stative befestigten Apparates mit der Oberfläche der Elaïdinschicht in Berührung, wobei der Nullpunkt der Scala mit dem oberen Rande der Hülse einsteht. Die Prüfung geschieht nun in der Weise, dass man an der Scala abliest, um wie viel Millimeter der Stab innerhalb einer gewissen Zeit, z. B. einer Minute eindringt, wenn man ein bestimmtes Gewicht aufsetzt. Zusätze von nur 1 Procent Terpentinöl, $^1/_4$ Procent Lavendelöl, $^1/_8$ Procent Rosmarinöl, mit welchen das Oel zur Denaturirung versetzt wird, haben keinen Einfluss auf die Festigkeit der Masse.

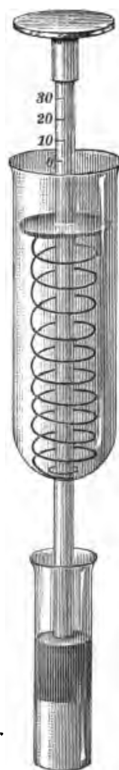


Fig. 15.

7. Farbenreactionen des reinen Olivenöles: Auf die Unsicherheit der Farbenreactionen ist schon wiederholt hingewiesen worden, sie sollen auch bei der Untersuchung des Olivenöles nur zur Bestätigung des auf anderem Wege gefundenen Resultates benutzt werden.

Ausser den S. 199ff. angeführten Reactionen sind noch zahlreiche andere mitgetheilt worden, von welchen nur die von Audoynaud[1]), als eine der neuesten, erwähnt werden soll.

[1]) Compt. rendus 101. 752.

In einem in Cubikcentimeter getheilten Reagensrohr von 15 cm Länge und 1·5 cm Weite werden 2 ccm Oel mit 0·1 Gramm fein gepulverten Kaliumbichromates einige Augenblicke geschüttelt und sodann mit Salpeterschwefelsäure bis zum Gesammtvolumen von 4 ccm versetzt. Man schüttelt von Neuem, wobei die Flüssigkeit rothbraun wird, füllt nach 2 Minuten mit Aether bis zu 5 ccm auf und schüttelt wieder. Die grünliche Flüssigkeit bildet zwei Schichten, nach einigen Augenblicken tritt lebhaftes Aufbrausen ein, salpetrige Säure entweicht und das Oel kommt mit grüner Färbung an die Oberfläche. Enthält das Oel mindestens 5 Procente Sesam-, Arachis-, Cotton- oder Mohnöl, so ist die Färbung gelbgrün bis gelb oder gelbroth. Um besser beobachten zu können, setzt man Wasser hinzu; die Färbung dauert einige Stunden an.

8. Prüfung auf Kupfer: Im Handel kommen unter dem Namen Malagaöl zuweilen mit Grünspan gefärbte Oele vor, in welchen Cailletet[1]) den Kupfergehalt in der Weise findet, dass er 0·1 Gramm Pyrogallussäure in 5 ccm Aether löst und mit 10 ccm Oel schüttelt. Die Mischung färbt sich braun und scheidet pyrogallussaures Kupfer aus. Kupferfreie Oele zeigen weder Bräunung noch Trübung.

Sonst lässt sich das Kupfer natürlich auch noch nach S. 62 nachweisen und quantitativ bestimmen.

---

Im Folgenden sind die Prüfungsmethoden auf jedes einzelne der am häufigsten zur Verfälschung des Olivenöles benutzten Oele zusammengestellt.

Rüböl. Ein Zusatz von Rüböl wird erkannt an der Jodzahl, dem Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren, der Löslichkeit der Fettsäuren und an der herabgedrückten Verseifungszahl.

Der Schwefelgehalt der Probe kann anch zur Erkennung eines Rübölzusatzes dienen. In neuerer Zeit kommt aber ein aus den Pressrückständen der Olivenölfabrikation durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff gewonnenes Oel, Sulfuröl, Pulpaöl in den Handel, welches ebenfalls die Schwefelreaction gibt. Diese Oele charakterisiren sich übrigens durch eine dunkle Farbe und einen unangenehmen Geruch und lösen sich in Alkohol leicht auf, ihre Jodzahl liegt etwas tiefer als die des Olivenöles (bei 79—80), während die des Rüböles bedeutend höher liegt.

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 18. 628.

Schneider[1]) weist noch 2 Procent Rüböl im Olivenöl nach, indem er 1 Vol. Oel in 2 Vol. Aether löst, mit 20 bis 30 Tropfen einer gesättigten, weingeistigen Silbernitratlösung versetzt, stark schüttelt oder umrührt und im Dunkeln stehen lässt. Ist der Rübölzusatz gross, so wird die nntere Schicht bräunlich, endlich fast schwarz, bei wenig Rüböl erst nach 12 Stunden deutlich braun. Am entschiedensten tritt die Reaction nach dem Verdunsten des Aethers hervor.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Reaction, welche übrigens nicht allen Cruciferenölen eigen ist (Senföl gibt sie z. B. nicht), unsicher ist, indem Cottonöl ganz ähnliche Erscheinungen hervorruft. (S. unten.)

Sesamöl. Charakteristisch sind das spec. Gewicht, die Löslichkeitsverhältnisse der Fettsäuren, die Jodzahl und die Probe nach Baudouin[2]):

Man übergiesst ein kleines Stückchen ($^1/_2$—1 dg) Zucker mit Salzsäure von 23° Bé. (D = 1·18) und schüttelt mit dem doppelten Volumen Oel. Die kleinsten Mengen Sesamöl geben eine rothe Färbung, nach dem Absitzen ist die wässrige Schicht roth gefärbt.

Den Einwurf Schneiders[3]), dass Salzsäure und Zucker beim gelinden Erwärmen für sich allein dieselbe Färbung geben und Ricinusöl, Olivenöl, Mandelöl, Crotonöl sich ganz ähnlich wie Sesamöl verhalten und die Probe demnach gänzlich unbrauchbar sei, habe ich nicht gerechtfertigt gefunden. Bei Versuchen mit notorisch reinem Olivenöl, bei welchen die Probe übrigens nicht erwärmt werden soll, trat keine Färbung ein, beim Erwärmen färbte sich die Flüssigkeit braun, aber nicht intensiv carmoisinroth wie bei Gegenwart von Sesamöl.

Schüttelt man mit Sesamöl verfälschtes Olivenöl mit $^1/_5$ seines Volumens Salpeterschwefelsäure (aus gleichen Raumtheilen Schwefelsäure von 1·845 spec. Gew. und Salpetersäure von 1·33 spec. Gew.), so tritt Grünfärbung ein (Crace-Calvert).

Cottonöl: Man beachte das specifische Gewicht, den Schmelzpunkt der freien Fettsäuren, die Löslichkeitsverhältnisse der freien Fettsäuren, das Verhalten bei der Probe nach Livache und die folgenden Farbenreactionen.

Salpetersäure von 1·37 specifischem Gewicht mit dem gleichen Volumen Oel geschüttelt, bringt bei Anwesenheit von Cottonöl

[1]) Dingler's Journal 161. 465.

[2]) Zeitschrift f. das chem. Grossgewerbe 1878. 771.

[3]) Commentar zur österr. Pharmacopoe.

eine kaffeebraune Färbung hervor. Ebenso färbt sich das Oel bei der Elaïdinprobe (Souchère, Zecchini).

Schüttelt man das Oel mit Bleiessig und lässt 12 bis 24 Stunden stehen, so nimmt es eine röthliche Färbung an, wie frisch bereitete Myrrhentinctur (Bradford).

Emilio Bechi[1]) gründet den Nachweis des Cottonöles darauf, dass dessen Glyceride die Fähigkeit besitzen, Silbernitrat zu reduciren. 5 ccm des Oeles werden mit 25 ccm 98procentigen Alkohols im Wasserbade auf 84° C. erwärmt. Schon bei Spuren von Cottonöl tritt eine dunkle Färbung ein, deren Intensität dem Gehalte an Baumwollensamenöl annähernd proportional ist (vergl. Rüböl S. 227).

Nach Roediger lässt sich ein Zusatz von Cottonöl daran erkennen, dass dasselbe einen unverseifbaren Bestandtheil enthält. Man verseift die Probe und extrahirt die möglichst trockene Seife mit Benzin; dasselbe hinterlässt beim Abdunsten goldgelbe, unverseifbare Tropfen.

Arachisöl. Mit Arachisöl verfälschtes Olivenöl besitzt eine höhere Jodzahl.

Die Gegenwart von Arachisöl in einer Oelprobe kann an seinem Gehalt an der erst bei 75° C. schmelzenden Arachinsäure erkannt werden.

Renard[2]) verfährt in folgender Weise: Man verseift 10 Gramm der Probe, scheidet die Fettsäuren mit Salzsäure ab, löst sie in 90-procentigem Weingeist und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag wird zur Entfernung des ölsauren Bleis mit Aether extrahirt und der aus palmitinsaurem und arachinsaurem Blei bestehende Rückstand mit Salzsäure zerlegt. Die Fettsäuren werden nun in 50 ccm Weingeist von 90 Procent in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten scheiden sich bei Anwesenheit von Arachisöl reichlich Krystalle von Arachinsäure aus, die abfiltrirt und zuerst mit 90-procentigem, dann mit 70-procentigem Alkohol gewaschen werden, in welchem sie nahezu unlöslich sind. Dann löst man den Filterinhalt in kochendem Alkohol, sammelt das Filtrat in einer Schale, lässt eintrocknen und wägt den aus Arachinsäure bestehenden Rückstand. Dazu addirt man die in 60—70 ccm des 90-procentigen Weingeists gelöst gebliebene Arachinsäure. 100 Th. dieses Weingeists lösen bei 20° C. 0·045, bei 15° C. 0·022 Theile Arachinsäure. Man prüft das Product endlich auf seinen Schmelzpunkt, welcher meist bei 70—71° C. gefunden wird, weil die Säure noch nicht ganz rein ist.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 97.

[2]) ibid. 12. 231.

Da das Erdnussöl durchschnittlich $^1/_{22}$ Arachinsäure enthält, so ergibt sich die Grösse der Verfälschung, wenn man das gefundene Gewicht mit 22 multiplicirt.

Dieses etwas umständliche Verfahren ist zur qualitativen Prüfung bedeutend vereinfacht worden:

Souchère löst die abgeschiedenen Fettsäuren direct in kochendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die Arachinsäure in Krystallen von charakteristischem Perlmutterglanz aus.

Im Pariser städtischen Laboratorium verseift man etwas Oel mit einer alkoholischen Kalilauge, welche aus 200 Gramm Kalihydrat und 500 Gramm 90-procentigen Alkohols dargestellt ist. Man erwärmt $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden im Wasserbade und lässt dann bei 0° bis 6° C. stehen. Schon bei Anwesenheit von nur 5 Procenten Arachisöl scheidet sich an den Wänden des Gefässes eine in Alkohol unlösliche, krümliche Krystallisation von arachinsaurem Kali aus. Ist viel Arachisöl zugesetzt, so wird die ganze Masse fest.

Curcasöl wird nach Hiepe[1]) in Portugal zur Verfälschung des Olivenöls benutzt. 10 Procent dieses Zusatzes lassen sich noch an der intensiv rothbraunen Färbung erkennen, welche das Oel nach einiger Zeit annimmt, wenn man es mit Salpetersäure und metallischem Kupfer behandelt.

Trocknende Oele sind nach den bekannten Methoden leicht in Olivenöl zu entdecken. Eine qualitative Reaction ist in Chem. Zeitg. 9. 123 angegeben: Man bringt einen sauber geputzten Kupferdraht in eine Mischung von 2 ccm Salpetersäure und 5 ccm Oel und rührt mit einem Glasstabe um. War die Probe mit Leinöl versetzt, so zeigt sich der nach einer halben Stunde herausgenommene Draht rosa angelaufen.

### 2. Olivenkernöl.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9202 (Valenta).
Verseifungszahl: 188·5 (Valenta). — Jodzahl: 81·8 (Hübl).

Das aus Olivenkernen gepresste oder mit Schwefelkohlenstoff extrahirte Oel unterscheidet sich vom Olivenöl durch seine dunkelgrünlichbraune Farbe und leichte Löslichkeit in Alkohol und in Eisessig. Es gibt eine sehr feste Elaïdinmasse und hat dieselbe Jodzahl wie Olivenöl.

---

1) Repert. d. analyt. Chemie 5. 326.

### 3. Mandelöl.

*Oleum Amygdalarum. — Huile d'amandes. — Almond oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·917—0·920 (Chateau, Allen), 0·9186 (Valenta). Bei 12° C.: Aus bitteren Mandeln 0·9168, aus süssen Mandeln 0·9154 (Mills u. Akitt).

Verhalten beim Abkühlen: Wird bei —20° C. trübe und weisslich, bei —25° fest.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 14·0° C., Erstarrungspunkt 5·0° (Hübl).

Hehner'sche Zahl: 96·2 (West-Knight). — Verseifungszahl: 195·4 (Valenta), 187·9 (Moore). — Jodzahl: 98·4 (Hübl).

Das Mandelöl wird aus den süssen und bitteren Mandeln, den Samen der beiden Varietäten des Mandelbaumes, Prunus amygdalus var. dulcis und var. amara gewonnen. Das Oel ist leichtflüssig, hellgelb, fast geruchlos und von angenehmem Geschmack; es wird leicht ranzig. Nach Gusserow enthält es kein Stearin.

Es wird hauptsächlich mit Mohnöl, Sesamöl, Nussöl, Pfirsich- und Aprikosenkernöl verfälscht. Nach Schädler erkennt man solche Zusätze am Geschmack.

Zusätze von Mohnöl, Nussöl und Sesamöl erhöhen das specifische Gewicht.

Besonders charakteristisch für Mandelöl ist der niedrige Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren.

Nussöl und Mohnöl erhöhen die Jodzahl in sehr auffälliger Weise, Sesamöl in geringerem Grade.

Bieber[1]), nach welchem das meiste „Mandelöl" des Handels Pfirsichkernöl ist, weist die gebräuchlichsten Verfälschungen mit einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure, rother Salpetersäure und Wasser nach. Davon wird 1 Theil mit 5 Theilen Oel gemischt.

Reines Mandelöl gibt ein schwach gelblichweisses Liniment, welches später ins Röthliche übergeht.

Pfirsichkernöl wird sofort pfirsichblüthenroth, dann dunkelorange.

Sesamöl wird blassgelbroth, dann schmutzig orangeroth.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 17. 264.

Mohnöl und Nussöl geben ein etwas weisseres Liniment als Mandelöl. Nach Haag ist diese Angabe Bieber's dahin zu corrigiren, dass Nussöl nicht ein weisses, sondern frischgepresst ein orangegelbes Liniment gibt.

Durch diese Reaction sollen sich noch Zusätze von 5 Procent Pfirsichkernöl oder Sesamöl erkennen lassen. Um diese beiden Oele von einander zu unterscheiden, mischt man mit Salpetersäure von 1·40 specifischem Gewichte, dabei gibt Mandelöl ein blassgelbes Liniment, Pfirsichkernöl ein rothes, Sesamöl ein schmutzig grünlichgelbes, später rothes Gemisch, Mohnöl und Nussöl ein ganz weisses Liniment.

Reines Mandelöl soll nach der Pharm. germanica II. beim kräftigen Schütteln mit einer Mischung von 2 Theilen Wasser und 3 Theilen rauchender Salpetersäure im Verhältnisse von 5 Theilen Oel zu 1 Theil Säure eine weissliche, keine braune oder rothe Mischung geben und sich nach einigen Stunden in eine weisse starre Masse und eine farblose Flüssigkeit scheiden. Kremel[1]) bestätigt, dass sich bei dieser Probe die Gegenwart von Sesam-, Arachis-, Olivenkern- und Aprikosenöl sofort durch die eintretende Gelb- oder Orangefärbung verräth. Er fand ausserdem, dass das Oel aus bittern Mandeln weit längere Zeit zum Erstarren braucht, als das aus süssen.

### 4. Pfirsichkernöl.

*Oleum persicorum. — Huile persique, de pèche. — Peach oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·915. — Erstarrt bei — 18° C.

Aus den Kernen der Früchte des Pfirsichbaumes, Amygdalus Persica. Oel von gelblicher Farbe, dem Mandelöl ähnlich, zu dessen Verfälschung es dient (s. dort).

### 5. Aprikosenkernöl.

*Marmottöl. — Oleum Armeniacae. — Huile d'abricotier de Briançon, de marmotte. — Hymalayan apricot oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·915 (Schädler), 0·9191 (Valenta).

Erstarrt bei — 14° C.

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 568.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 4·5° C.

Erstarrungspunkt: 0·0° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 192·9 (Valenta). — Jodzahl: 100 (Hübl).

Dieses aus den Fruchtkernen von Prunus armeniaca (Apricosenbaum) stammende Oel wird wie Mandelöl benutzt. Es hat nahezu dieselbe Verseifungszahl, der Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren liegen noch bedeutend niedriger als beim Mandelöl. Ueber seine Unterscheidung von Mandelöl und seinen Nachweis in letzterem s. dort.

### 6. Rüböle.

Die Rüböle werden aus den Samen einiger Varietäten des zur Familie der Cruciferen gehörigen wilden Feldkohls (Brassica campestris) gepresst. Die Produkte werden meist sämmtlich als Rüböl bezeichnet, man unterscheidet aber häufig in Rüböl und Kohlsaatöl, seltener in Rapsöl, Rübsenöl und Kohlsaatöl.

Schädler unterscheidet:

*1. Kohlsaatöl, Colzaöl. — Oleum Brassicae. — Huile de Colza. — Coleseed, Colza oil.*

*Von Brassica campestris, Kohlsaat.*

*2. Rapsöl, Repsöl. — Oleum Napi. — Huile de navette. — Rape seed oil. Rape oil.*

*Von Brassica campestris var. Napus, Raps.*

*3. Rüböl, Rübsenöl. — Oleum Raparum. — Huile de rabette. — Rubsen seed oil. Rubsen oil.*

*Von Brassica campestris var. Rapa, Rübsen.*

Specifisches Gewicht der Rüböle bei 15° C.: 0·9112 bis 0·9175 (Schädler), 0·914—0·917 (Allen), Colzaöl 0·9142, Rapsöl 0·9151 (Souchère). — Bei 18° C.: Rapsöl, weiss 0·9144, dunkelgelb 0·9168 (Stilurell). — Bei 23° C.: 0·910 (Dieterich).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100°: Colzaöl 0·8464, Rapsöl 0·8439 (Archbutt).

Erstarrt bei — 2° bis — 10° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20·1° (Hübl), 18·33° (Allen), Beginn des Schmelzens 18—19°, Ende 21—22° (Bensemann), Erstarrungspunkt 12·2° C. (Hübl).

Hehner'sche Zahl: 95·10 (Bensemann), 95·0 (Dietzell und Kressner). — Verseifungszahl: 178·7 (Köttstorfer), 177 (Valenta). — Reichert'sche Zahl: 0·25 (Reichert), 0·3

bis 0·4 (Medicus und Scheerer). — Jodzahl: 100 (Hübl), 103·6 (Moore). — Jodzahl der Fettsäuren: 96·3—99·02 (Morawski und Demski).

Das raffinirte Rüböl ist hellgelb und besitzt einen besonderen Geruch. 100 Theile Alkohol lösen nach Jüngst 0·534 Theile Rüböl.

Es enthält 1 Procent unverseifbarer Stoffe (Allen und Thomson). Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es hauptsächlich aus den Glyceriden der Oelsäure, Stearinsäure und Brassicasäure. Der Gehalt an letzterer ist die Ursache der sehr niedrigen Verseifungszahl. Kugelige Fettmassen, welche sich aus einem Rüböle bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden hatten, zeigten nach Halenke und Möslinger[1]) bei einem Schmelzpunkte von 38·5° C. die Verseifungszahl 161·76, die daraus abgeschiedenen Fettsäuren bei einem Schmelzpunkte von 34° C. die Verseifungszahl 160·05. Die Ausscheidungen bestanden daher aus dem fast reinen Glyceride der Brassicasäure.

Die Rüböle werden mit Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Leindotteröl, Hederichöl, Harzöl, Paraffinöl und Thran verfälscht.

Zur Entscheidung der Frage, ob ein reines Cruciferenöl (Rüböl, Hederichöl)[2]) vorliege, wird am besten die Verseifungszahl bestimmt, wobei man sich natürlich vorher von der Abwesenheit von Mineralöl oder Harzöl überzeugen muss.

In anderen Oelen lässt sich Rüböl mit der Schwefelprobe nachweisen.

Zusätze von Leinöl, Hanföl und Mohnöl zum Rüböl verrathen sich durch die höhere Jodzahl. Die Jodzahlen für reine Rüböle schwanken nach Hübl zwischen 97·0 und 105, die der raffinirten Oele sind meist 2 bis 3 Einheiten niedriger, als die der rohen.

Thran wird durch die Reactionen mit Chlor und mit Phosphorsäure erkannt.

### 7. Hederichöl.[3])

*Huile de rhaphanistre. — Hedge radish oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9175.
Erstarrt weit unter — 8° C.
Verseifungszahl: 174·0. — Jodzahl: 105 (Hübl).

[1]) Chem. Central-Blatt 1884. 859.
[2]) Unterscheidung s. Hederichöl.
[3]) Valenta, Dingler's Journal 247. 36.

Aus den Samen des Ackerrettigs, Raphanus raphanistrum. Das Oel hat einen milden, hinterher kratzenden Geschmack und rübsenartigen Geruch. Seine Verseifungszahl und Jodzahl stehen denen des Rüböles sehr nahe. Zu seiner Erkennung in reinem Zustande oder in Mischungen mit Rüböl werden 5 Gramm der Probe mit alkoholischer Kalilauge unter Erwärmen theilweise verseift, die Seife durch Filtriren von dem unverseiften, goldgelb gefärbten, fast geruch- und geschmacklosen Oel getrennt, das Filtrat eingedampft und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Waren grössere Mengen Hederichöl vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich grün.

Das Hederichöl wird wie Rüböl verwendet und auch unter diesem Namen, für sich allein oder mit Rüböl gemischt, in den Handel gebracht.

### 8. Senföl.

*Oleum Sinapis (nigri und albi). — Huile de moutarde. — Mustard seed oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9183 (Clarke), 0·9136 (Souchère), 0·914—0·920 (Allen). Schwarzsenföl 0·9170, Weisssenföl 0·9142 (Chateau).

Schwarzsenföl erstarrt bei — 17·5° C., Weisssenföl bei — 16·25° C. — Jodzahl: 96·0 (Moore).

Aus den Samen des weissen und schwarzen Senfs, Sinapis alba und nigra (Familie der Cruciferen). Weisssenföl ist goldgelb, von scharfem Geschmack, Schwarzsenföl bräunlichgelb, milde schmeckend, nach Senf riechend.

### 9. Sesamöl.

*Oleum Sesami. — Huile de sésame. — Gingelly, Sesamé, Jinjili, Benné, Til, Teel oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9225 (Souchère), 0·923 bis 0·924 (Allen). Bei 23° C.: 0·919 (Dieterich).

Erstarrt bei — 5° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 26°, Erstarrungspunkt 22·3° C. (Hübl), Beginn des Schmelzens 25—26°, Ende 29—30° C. (Bensemann).

Hehner'sche Zahl: 95·86 (Bensemann), 95·60 (Dietzell u. Kressner). —

Verseifungszahl: 190·0. — Verseifungszahl der Fettsäuren: 199·3 (Valenta). — Reichert'sche Zahl 0·35 (Medicus u. Scheerer). — Jodzahl 106 (Hübl), 102·7 (Moore) — Jodzahl der Fettsäuren: 108·9—111·4 (Morawski und Demski).

Das Sesamöl wird aus den Samen des morgenländischen Sesams, Sesamum orientale (Familie der Bignoniaceen-Sesameen), gewonnen. Es ist gelb, geruchlos und angenehm schmeckend, wird schwer ranzig und ist nicht trocknend. Es enthält eine geringe Menge eines harzartigen Körpers, welche ihm durch öfteres Schütteln mit Eisessig entzogen werden kann.

Charakteristisch für Sesamöl ist die Reaction mit Zucker und Salzsäure (S. 227). Schwefelsäure von 1·72 specifischem Gewicht färbt das Oel zuerst bräunlich, beim Umrühren grün.

Eine Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser bringt eine blaugrüne Färbung hervor (Behrens).

Diese Reaction wird nach Flückiger[1]) deutlicher, wenn man 5 Tropfen des Oeles auf 5 Tropfen des Säuregemisches giesst und die Flüssigkeiten durch Neigen des Rohres in nähere Berührung bringt, so dass eine grüne Mittelzone entsteht. Durch unverzügliches Zusetzen von 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff und Schütteln lässt sich jetzt eine obere schön grüne Schicht herstellen, die sich langsamer entfärbt, als dies sonst der Fall ist.

Die Jodzahl des Sesamöles stellt es in eine Gruppe mit dem Arachis- und Cottonöl. Von letzterem unterscheidet es sich durch den niedrigeren Schmelzpunkt seiner Fettsäuren, dem Verhalten in der Probe von Livache, der Farbenreaction mit salpetriger Säure etc.

Vom Arachisöl, mit welchem es häufig verfälscht wird, kann es durch die Farbenreactionen und sein bedeutend grösseres specifisches Gewicht unterschieden werden. Zum Nachweise von Arachisöl in Sesamöl verfährt man wie beim Olivenöl, indem man die Arachinsäure isolirt.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 10. 235.

### 10. Arachis- oder Erdnussöl.

*Oleum Arachidis. — Huile d'arachide, de pistache de terre. — Ground-nut, Earth-nut, Pea-nut oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9163 (Chateau), 0·917 (Souchère), 0·916—0·920 (Allen), 0·9193 (Valenta). — Bei 23° C.: 0·917—0·918 (Dieterich).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C.: 0·8475 (Archbutt).

Erstarrt bei — 3 bis — 7° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 27·7° (Hübl), 27·8° (Allen), Anfang des Schmelzens 31—32°, Ende 34—35° C. (Bensemann).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 23·8° C. (Hübl).

Hehner'sche Zahl: 95·86 (Bensemann). — Verseifungszahl: 191·3 (Valenta), 196·6 (Moore). — Jodzahl: 103 (Hübl), 87·3 (Moore), 95 (Erban).

Jodzahl der Fettsäuren: 95·5—96·9 (Morawski und Demski).

Das Oel wird aus den Samen der Erdnuss oder Erdpistazie, Arachis hypogaea (Familie der Leguminosen), gewonnen. Das erste, kaltgepresste Oel ist fast farblos und von angenehmem, an grüne Fisolen erinnernden Geschmack, es dient als Speiseöl. Eine zweite kalte Pressung liefert vornehmlich Brennöl, die dritte, warme das zur Seifenfabrikation verwendete Nachlauföl.

Das Erdnussöl besteht zum grössten Theile aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Hypogäasäure und Arachinsäure. In Folge seines grossen Gehaltes an Hypogäasäure gibt es die Elaïdinreaction in ausgezeichneter Weise. Sein Gehalt an Arachinsäure kann zu seiner Erkennung und Entdeckung in anderen Oelen führen (s. Olivenöl).

100 Theile 90-procentigen Alkohols lösen 0·52 Theile Oel.

Es wird zuweilen mit Mohnöl, Sesamöl und Cottonöl verfälscht, welche Zusätze durch Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Jodzahl, des Schmelzpunktes der Fettsäuren und mit der Zuckerprobe (Sesamöl) erkannt werden können.

### 11. Buchenkernöl.

*Buchenkernöl. — Oleum Fagi silvaticae. — Huile de faines, de fruits du hêtre. — Beech oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9225 (Chateau), 0·920 (Souchère).

Erstarrt bei — 17·5° C.

Das Oel wird aus der Frucht der Rothbuche, Fagus silvatica, gewonnen. Es ist hellgelb, ohne besonderen Geruch, von fadem Geschmack und dient als Speise- und Brennöl.

Es gibt bei einigen der Reactionen Chateau's, vornehmlich mit Chlorzink, Zinnchlorid, und salpetersaurem Quecksilberchlorid auffallende Farbenerscheinungen.

### 12. Behenöl.

*Benöl. — Oleum Balaninum. — Huile de Ben. — Ben oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9120 (Chateau).

Erstarrt bei 0° C. vollständig, scheidet schon bei + 7° C. Krystalle aus.

Aus den Samen der Behennuss oder ägyptischen Eichel, Moringa nux Behen (Familie der Leguminosen). Das durch sorgfältige Pressung gewonnene Oel ist schwach gelblich, geruchlos und von schwach süssem Geschmacke. Es enthält neben Oleïn, Palmitin und Stearin auch das Glycerid einer hochschmelzenden Säure, welche Völker Behensäure nennt. Für die Behensäure ist der Schmelzpunkt 76° C. angegeben.

Das Oel wird sehr schwer ranzig und ist dieser Eigenschaft halber sehr geschätzt.

### 13. Cottonöl oder Baumwollensamenöl.

*Oleum Gossypii. — Huile de coton. — Cotton oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·922—0·930 (Allen), 0·9228 (Valenta), bei 17°: 0·923 (Scheibe), bei 18° C.: Rohes Oel 0·9224, raff. Oel 0·9230, weisses Oel 0·9288 (Stilurell).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C.: 0·849 (Archbutt).

Verhalten beim Abkühlen: Scheidet schon unter 12° C. Stearin ab, wird bei 0° bis — 1° C. fest.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 35·2° (Allen), 38·3°, erstarren bei 35·5° (Valenta), 35·0°, erstarren bei 30·5° (Hübl), 38·0°, erstarren bei 35° C. (Bach), Beginn des Schmelzens 39—40°, Ende 42—43° C. (Bensemann).

Hehner'sche Zahl: 95·75 (Bensemann). — Verseifungszahl: 191—196·5 (Allen), 195·0 (Valenta), 191·2 (Moore). — Verseifungszahl der Fettsäuren: 203·9 (Valenta). — Jodzahl: 106 (Hübl), 108·7 (Moore). — Jodzahl der Fettsäuren: 110·9—111·4 (Morawski und Demski).

Das Cottonöl wird aus den Samen der verschiedenen Arten der Baumwollenstaude (Gossypium) gewonnen. Das rohe Oel ist braun, das gereinigte röthlichgelb, ohne besonderen Geruch und Geschmack. Rührt man es mit Kalilauge um, so werden die oberen Schichten, welche mit der Luft in Berührung kommen, erst blau, dann violett, dann wird das Oel schwach gelb, die Lauge trennt sich mit etwas dunklerer Farbe.

Das raffinirte Oel ist meist säurefrei, weil es eine Behandlung mit Laugen durchgemacht hat. Es ist strohgelb und hat einen nussartigen Geschmack.

Cottonöl unterscheidet sich von allen anderen Oelen durch den sehr hohen Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren, welche überdies bei der Probe von Livache ein sehr auffallendes Verhalten zeigen, indem das Cottonöl in zwei Tagen 5·9 Procent Sauerstoff aufnimmt, während die Fettsäuren nur 0·8 Procent absorbiren (S. 191). Es gehört zu den schwach trocknenden Oelen, seine Fettsäuren verhalten sich aber wie die aus nicht trocknenden Oelen dargestellten.

Zur Erkennung des Cottonöles und zu seinem Nachweise in anderen Oelen, insbesondere in Olivenöl (s. auch dort), zu dessen Verfälschung es in grösstem Massstabe verwendet wird, können noch folgende Eigenschaften dieses Oeles benutzt werden.

Es enthält einen unverseifbaren Bestandtheil (nach Allen und Thomson 1·64 Procent), der nach Rödiger in charakteristischen gelben Oeltröpfchen isolirt werden kann (s. S. 228).

Erwärmt man Cottonöl mit alkoholisch-ätherischer Silberlösung, so tritt nach Bechi[1]) eine dunkle Färbung ein, indem das Glycerid des Oeles reducirend wirkt. Bechi meinte damit ein Mittel zum

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 97.

sicheren Nachweise von Cottonöl in Olivenöl gefunden zu haben, Bizio[1]) hat aber gezeigt, dass die Eigenschaft, eine alkoholisch-ätherische Silberlösung zu reduciren, nicht dem Cottonöl allein, sondern allen Samenölen zukommt, und dass reines Olivenöl sich ebenso verhalten kann.

Charakteristisch für Baumwollensamenöl ist die braune Farbe, die es bei der Elaïdinprobe und beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1·37 specifischem Gewicht annimmt.

Auch an seinem Verhalten beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. = 1·76) kann es erkannt werden, indem es sich damit dunkelroth bis braun färbt.

Baumwollenstearin s. S. 257.

### 14. Leindotteröl.

*Deutsches Sesamöl. — Oleum Camelinae, Oleum Myagri. — Huile de cameline. — Cameline oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9329 (Clarke), 0·9228 (Schädler).

Erstarrt bei — 18 bis — 19° C.

Aus den Samen des Leindotters oder Butterrapses, Myagrum sativum Linn. = Camelina sativa Cez. (Familie der Cruciferen).

Das Oel ist goldgelb, schwach trocknend, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Da es ein Cruciferenöl ist, gibt es die Schwefelprobe.

### 15. Crotonöl.

*Oleum Crotonis, Tiglii. — Huile de croton, de tilly. — Croton oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·942. Aelteres Oel 0·9550.

Erstarrt bei — 16° C.

Das Oel wird aus den Samen von Croton Tiglium L. (Familie der Euphorbiaceen) gewonnen. Es ist bernsteingelb, orangegelb bis braun, sehr dickflüssig, von unangenehmem Geruch, brennt auf der Zunge und ist ein drastisches Purgirmittel. Es löst sich in 36 Theilen absoluten Alkohols.

Seine Zusammensetzung ist von der anderer Oele so stark abweichend, dass es leicht sein wird, es mit Hilfe der quantitativen

[1]) Atti del R. Istituto veneto di scienze III. 6.

chemischen Reactionen von allen anderen Oelen zu unterscheiden. Es enthält nämlich kein Oleïn, dagegen Stearin, Palmitin, Myristin und Laurin, sodann die Glyceride der Oenanthylsäure, Capronsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Crotonsäure, Tiglinsäure etc.

Das Crotonöl gibt kein Elaïdin. Concentrirte Schwefelsäure gibt mit Crotonöl eine anfänglich klare Mischung, welche dunkler als das ursprüngliche Oel ist. Dadurch können fremde Beisätze erkannt werden, indem dieselben das Oel beim Vermischen mit Schwefelsäure sofort bedeutend dunkler, trübe und undurchsichtig machen (Schädler.)

### 16. Ricinusöl.

*Oleum Ricini, Ol. Palmae Christi, Ol. kervinum. — Huile de ricin, de castor. — Palma christi oil, Castor oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·960—0·964 (Allen), 0·9613—0·9736 (Valenta). — Bei 18° C. 0·9667 (Stilurell). — Bei 23° C.: 0·964 (Dieterich). — Bei 12° C.: 0·9699, bei 15°: 0·9611, bei 25°: 0·9575, bei 94° C.: 0·9081 (Saussure).

Verhalten beim Abkühlen: Erstarrt bei —17 bis —18° C., amerikanisches Oel schon bei —10 bis —12° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 13·0°, Erstarrungspunkt 3·0° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 181·0 bis 181·5 (Valenta). — Jodzahl: 84·4 (Hübl). — Jodzahl der Fettsäuren: 86·6—88·3 (Morawski und Demski).

Das Oel wird aus dem Samen des gemeinen Wunderbaumes, Ricinus communis (Familie der Euphorbiaceen) gewonnen. Es besitzt einen milden, nachträglich kratzenden Geschmack, ist sehr dickflüssig und verdickt sich beim Stehen an der Luft noch mehr, bis es zuletzt in eine zähe Masse übergeht. Es trocknet auch in dünnen Schichten nicht vollständig ein.

Seinen Hauptbestandtheil bildet das Glycerid der Ricinusölsäure, ferner enthält es noch Stearin und Palmitin.

Reines Ricinusöl ist daran kenntlich, dass es mit absolutem Alkohol und mit Eisessig in jedem Verhältnisse mischbar ist; ferner löst es sich bei 15° C. in 2 Theilen 90-procentigen und in 4 Theilen 84-procentigen Alkohols. Dagegen ist es in Paraffinöl, Petroleum und in Petroleumäther nahezu unlöslich. Bei 16° C. bewirken 0·5 Procente des Oeles in diesen Lösungsmitteln schon Trübungen. Dabei

nimmt es sein eigenes Volumen Petroleumäther, respective sein anderthalbfaches Volumen Paraffinöl oder Petroleum auf, der Ueberschuss des Lösungsmittels schwimmt obenauf. (Draper.)

Diese von den anderen Oelen vollkommen abweichenden Löslichkeitsverhältnisse machen auch seinen Nachweis in Mischungen zu einer leichten Sache.

Charakteristisch ist ferner seine niedrige Verseifungszahl, welche denen der Rüböle nahesteht.

Ricinusöl gibt die Elaïdinreaction.

Die Gegenwart von Ricinusöl in andern Oelen kann nach Draper[1]) auch in folgender Weise erkannt werden. Man versetzt einige Tropfen des Oeles mit 5 bis 6 Tropfen Salpetersäure und neutralisirt nach Beendigung der Reaction mit kohlensaurem Natron. Sobald der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist, tritt, wenn Ricinusöl vorhanden war, der Geruch nach Oenanthylsäure hervor, den man sich durch einen Parallelversuch mit reinem Ricinusöl ins Gedächtniss ruft.

Ricinusöl wird selten verfälscht, nach Schädler vielleicht mit Sesamöl. Es löst sich dann in Weingeist nicht vollständig klar auf, sondern gibt trübe Mischungen. Auch erkennt man einen solchen Zusatz mit Hilfe der Elaïdinprobe, indem reines Ricinusöl nach 6—7 Stunden zu einer festen weissen Masse erstarrt, verfälschtes Oel aber eine schmierige gelbliche oder röthliche Masse gibt.

Ausserdem zeigt mit Sesamöl versetztes Ricinusöl die blaugrüne Reaction mit Salpeterschwefelsäure.

## III. Thieröle.

Die Thieröle lassen sich in drei Klassen eintheilen:

A. Eigentliche Thieröle. Von Landsäugethieren herrührende Oele:
   Klauenfette.

B. Thrane. Von Seethieren stammende Oele (Thrane), welche ihrer Hauptmasse nach aus Glyceriden bestehen:
   Robbenthrane, Delphinthrane, Walfischthrane, Leberthrane, Fischthrane.

C. Von Seethieren herrührende flüssige Wachse:
   Spermacetiöl, Haifischthran, Afrikanischer Fischthran.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1. 116.

## A. Eigentliche Thieröle.

### Klauenöle.

Die Klauenöle werden aus Rinder-, Schaf- oder Pferdefüssen gewonnen, danach unterscheidet man:

*Ochsenklauenöl. — Oleum pedum tauri. — Huile de pieds de boeuf. — Neats foot oil.*

*Hammelklauenöl. — Oleum ovis pedum. — Huile de pieds de mouton. — Sheeps foot oil.*

*Pferdefussöl. — Oleum pedum equorum. — Huile de pieds de cheval. — Horses foot oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: Ochsenklauenöl 0·914 bis 0·916 (Allen), Hammelklauenöl 0·9175, Pferdefussöl 0·913 (Schädler). — Ochsenklauenöl bei 18° C. 0·9142 (Stilurell).

Unter dem Namen Ochsenklauenöl kommen meist Gemische der Klauenöle von Rindern, Schafen, Pferden und Schweinen in den Handel. Angaben zur sicheren Unterscheidung dieser sehr ähnlichen Fette fehlen noch gänzlich.

Die Klauenöle sind strohgelb, geruchlos, von angenehmem Geschmack, erstarren erst unter 0° C. und werden nicht leicht ranzig.

Verfälschungen mit Walfischthran, Mohnöl, Rüböl und Mineralöl sind leicht nachzuweisen. Von Chlor wird es gebleicht, während Thrane geschwärzt werden.

## B. Thrane.

Die Thrane sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, einige geben bei längerem Stehen feste Ausscheidungen.

Ueber die Fettsäuren, welche darin in Form von Triglyceriden vorkommen, ist wenig bekannt. Die Stelle der in den anderen Oelen enthaltenen Oelsäure scheint hier zum Theil von der Physetölsäure eingenommen zu werden. Aus den sehr hohen Jodzahlen der Thrane (s. Leberthran) geht aber hervor, dass auch grössere Mengen eines Glycerides einer wasserstoffärmeren Säure vorhanden sein müssen, welche nicht Leinölsäure sein kann, weil die Thrane nicht trocknen.

Durch ihre chemische Constitution sind der Pottwalthran und das aus ihm dargestellte Spermacetiöl von den anderen Thranen unterschieden, indem dieselben keine Glyceride sondern Aether der höheren Fettalkohole enthalten, somit den Wachsarten beizuzählen sind.

Dasselbe gilt für den Haifischthran und wahrscheinlich für alle Oele von Seethieren, deren specifisches Gewicht bei 15° C. unter 0·880 liegt, indem die grosse Mehrzahl der Glyceride ein grösseres specifisches Gewicht als 0·914 besitzt.

Die Thrane sind hellgelb bis ganz dunkel gefärbt, meist von stechendem, mehr oder weniger unangenehmem Geschmack und Geruch.

Von den anderen Oelen sind die flüssigen Wachse leicht durch ihr Verhalten bei der Verseifung zu unterscheiden.

Die eigentlichen und z. Theil auch die wachsähnlichen Thrane geben sehr charakteristische Farbenreactionen.

Aetznatron von 1·34 spec. Gewicht und syrupöse Phosphorsäure bringen Rothfärbung, Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpeterschwefelsäure rothe, braune, schwarze oder schwarzviolette Färbungen hervor.

Die meisten Thrane werden durch gasförmiges Chlor geschwärzt.

Als die wichtigeren unter den vielen, ihrer Abstammung nach verschiedenen Thranen können die folgenden genannt werden:

I. Robbenthrane.

*1. Walrossthran. — Oleum Trichechi. — Huile de morse. — Walrus oil, Morse oil.*

*2. Robbenthran. — Oleum Phocae. — Huile de phoque. — Dog fish oil, Seal oil.*

II. Walthrane.

*3. Pottwalthran. — Kaschelotthran. — Oleum Ceti. — Huile de cachalot. — Sperm whale oil, Cachalot oil.*

*4. Döglingthran. — Oleum Chenodephini. — Huile de rorqual rostré. — Herring dog oil.*

*5. Walfischthran. — Oleum Balaenae. — Huile de baleine. — Right whale oil. Train oil.*

III. Leberthrane.

*6. Dorschleberthran (Leberthran). — Oleum Jecoris Aselli. — Huile de foie de morue, de Bergen. — Liver, Cod, Codliver oil.*

*7. Sejthran. — Oleum Jecoris Merlangi. — Huile de foie de merlan. — Coal fish, Merlan oil.*

*8. Haifischthran. — Oleum Squali. — Huile de Selache, de Requin. — Shark oil.*

*9. Rochenthran. — Oleum Rajae. — Huile de raie. — Ray, Roach oil.*

IV. Fischthrane (Abfallthrane).

*Härings-, Sprotten-, Sardinen-, Sardellen-, Pilchard-, Menhadenthran.*

Die Unterscheidung der einzelnen Thrane von einander macht im Allgemeinen noch grosse Schwierigkeiten. Die specifischen Gewichte sind nicht sehr verschieden, sie liegen zwischen 0·915 und 0·930. Die Verseifungszahlen geben ausser zur Erkennung der flüssigen Wachse wenig Aufschluss, ebensowenig geben die Schmelzpunkte der Fettsäuren oder die Jodzahlen genügende Anhaltspunkte zur Untersuchung der Thrane.

Dagegen hat Kremel, unter Befolgung der S. 79 beschriebenen Methode zur Trennung der Fettsäuren, nicht unbeträchtliche Unterschiede in dem Gehalt an festen Fettsäuren gefunden, wozu er jedoch selbst die Bemerkung macht, dass diese Verschiedenheiten auch von der mehr oder weniger sorgfältigen Abscheidung des Stearins bei der Bereitung des Thranes abhängen und man daher keine zu weit gehenden Schlüsse aus diesen Zahlen ziehen könne (s. Leberthran).

Nach Schädlers „Technologie der Fette“ lässt sich durch rauchende Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpeterschwefelsäure leicht nachweisen, ob reiner Robben-, Wal-, Leber- oder Fischthran vorliegt. Es sollen dabei nämlich die folgenden Farbenreactionen eintreten. Diese Prüfungsweise ist jedoch sehr unsicher, wie z. B. aus dem Vergleich mit den beim Leberthran beschriebenen Beobachtungen anderer Forscher hervorgeht.

| | Rauchende Salpetersäure | Schwefelsäure Sp. Gew. = 1·65—1·70 | Salpetersäure — Schwefelsäuregemisch (1 : 1) |
|---|---|---|---|
| Robbenthrane | Rothbraun | Rothgelb, dann röthlich braun, endlich braunroth | Röthlich, dann braun |
| Walthrane | Bräunlich, dann braun, endlich schwarzbraun | braun, dann schwarzbraun | Gelb, dann röthlich, später schmutzigbraun |
| Leberthrane | Blutroth, dann braunroth bis braun | violett bis schwarzviolett | Gelbroth, dann ziegelroth, zuletzt rothbraun mit violettem Anflug |
| Fischthrane | Braun | Erst grünlich, dann braun, endlich ganz schwarz | Gelb, dann grünlich, später braun |

Ein weiterer Behelf zur Unterscheidung, eventuell zur Erkennung von Verfälschungen soll die verschiedene Löslichkeit in heissem Alkohol sein, indem derselbe 4 Procente Fischthran, 7 Procente Leberthran, 15 Procente Robbenthran und sein gleiches Volumen Walthran auflösen soll.

Da über die Thrane noch sehr wenig analytisch verwerthbares Material vorliegt, so sollen hier nur der Leberthran und das Spermacetiöl als Vertreter der fetten Thrane und der flüssigen Wachse beschrieben werden. Bezüglich der anderen Thrane sei auf die schon oft citirten Werke von Chateau-Hartmann und Schädler verwiesen.

### a) Fette Thrane.

#### Dorschleberthran.

*Leberthran, Kabliauleberthran, Stockfischleberthran. — Oleum Jecoris Aselli. — Huile de foie de morue, de Bergen. — Liver, Cod, Codliver oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·923—0·930 (Allen), 0·922—0·927 (Kremel).

Erstarrt bei 0° C.

Verseifungszahl: 213·2 (Valenta), 182—187 (Allen), 171 bis 189 (Kremel).

Jodzahl: 123—141 (Kremel).

Der echte Dorschleberthran wird aus den Lebern der Fische aus der Gattung Gadus, insbesondere des Dorsches (Gadus Callarius) und des Stockfisches oder Kabliaus (Gadus morrhua) gewonnen. Er kommt in sehr verschiedener Güte in den Handel und wird nach seiner Farbe als hellblanker, braunblanker oder brauner Leberthran unterschieden.

Beim Stehen scheidet der frischgepresste Thran grössere oder kleinere Mengen von Stearin ab, von denen er durch Filtriren befreit wird.

Der Leberthran ist ein sehr complicirtes Gemenge von geringen Mengen Oleïn, Physetoleïn, Palmitin, Stearin etc. mit dem Glyceride einer bisher unbekannten, vielleicht der Leinölsäurereihe angehörigen Fettsäure. Er enthält wechselnde Mengen freier Fettsäuren, zu deren Absättigung Kremel 0·62 bis 28·67 Gramm Kalihydrat für je 1000 Gramm Thran benöthigte.

Der Leberthran enthält etwas Cholesterin (nach Allen und Thomson 0·46 bis 1·32 Procent), welches man durch Verseifen und

Extrahiren mit Aether daraus gewinnen kann. Krystallisirt man den beim Verdunsten des Aethers verbleibenden Rückstand aus Alkohol um, so erhält man die für Cholesterin charakteristischen Tafeln.

Dagegen bestehen nach Jean[1]) 6 Procente des Leberthranes aus einer öligen, hellgelben, nicht verseifbaren Masse, die sich mit einem Tropfen Schwefelsäure prachtvoll roth färbt.

Charakteristisch für den Leberthran ist sein Gehalt an Gallenstoffen, durch welche einige der angeführten Farbenreactionen hervorgerufen werden. Seine Asche enthält Jod, welches man am besten in der Art nachweist, dass man das Oel mit Kali- oder Natronlauge verseift, eindampft, den Rückstand glüht und dann erst in gewöhnlicher Weise auf Jod prüft. Durch Schütteln mit Wasser oder Alkohol kann man dem Leberthran kein Jod entziehen, daher kann man Thrane zum Nachweise von absichtlich zugesetztem Jodkalium mit Alkohol extrahiren und den beim Abdunsten desselben verbleibenden Rückstand auf Jod prüfen.

Kremel[2]) hat eine eingehende Studie über die Untersuchung des Leberthranes gemacht, deren Zweck vor Allem war, charakteristische Unterscheidungsmerkmale für Dorschleberthran, japanesischen Thran, Sejfischthran und Robbenthran zu finden.

Wie aus der nebenstehenden Tabelle ersichtlich ist, geben die specifischen Gewichte, die Jod- und Verseifungszahlen keine sicheren Anhaltspunkte. Dagegen ist der Gehalt des Sejfischthranes an festen Fettsäuren etwa doppelt so gross wie bei den andern Thranen, was jedoch auch, wie schon erwähnt, von einer weniger sorgfältigen Abscheidung des Stearins herrühren kann. Der Schmelzpunkt der festen Fettsäuren liegt bei Robbenthran etwas höher als bei den anderen Thranen.

Ein Leberthran ist nach Meyer echt, wenn er beim Schütteln mit $^1/_{10}$ seines Volumens Salpeterschwefelsäure (1 : 1) erst feurig rosa, dann rasch citronengelb wird, indem bei anderen Thranen der Uebergang entweder nicht so rein erfolgt, oder eine bräunlich violette Färbung eintritt.

Rössler schüttelt mit Königswasser, wobei echter Dorschleberthran ein grünlich-dunkelgelbes Liniment gibt, das nach $^1/_2$ Stunde braun wird und bleibt, während weisser Robbenthran oder ein

[1]) Monit. Scient. 1885. 892.

[2]) Pharmaceut. Centralhalle 25. 337.

| | Spec. Gewicht | Procente flüssiger Fettsäuren | Procente fester Fettsäuren | Schmelzpunkt der festen Fettsäuren | Säure-[1]) zahl | Verseifungszahl | Jodzahl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Dorschleberthran 1884 | 0·922 bis 0·927 (1.–15.) | — | — | — | 0·62 | 171 | 131 |
| 2. Dorschleberthran 1883 (2.–6.) | | 92·12 | 6·72 | — | 1·41 | 171 | 127 |
| 3. | | — | — | — | 2·06 | — | 126 |
| 4. | | 88·88 | 7·55 | 50·5° C. | 2·23 | 189 | 127 |
| 5. | | — | — | — | 2·32 | — | 128 |
| 6. | | 90·46 | 6·88 | 51° | 2·86 | 179 | 131 |
| 7. ca. 5 Jahre alt | | — | — | — | 1·47 | 178 | 140 |
| 8. ca. 10 Jahre alt[2]) | | — | — | — | 28·67 | — | — |
| 9. ca. 10 Jahre alt | | — | — | — | 5·03 | — | 129 |
| 10. Hellblanke Medicinalthrane (Dorschleberthrane) von 1883 und 1884 (10.–15.) | | — | 9·60 | 48—49° | 9·59 | 173 | 139 |
| 11. | | — | — | — | 11·29 | 174 | 138 |
| 12. | | — | — | — | 11·57 | 173 | 141 |
| 13. | | 92·72 | 5·25 | 52° | 8·66 | 181 | — |
| 14. | | 87·00 | 12·75 | 51—52° | 6·78 | 181 | 135 |
| 15. | | — | — | — | 10·46 | — | 136 |
| 16. Sejthrane von 1883 (16.–20.) | 0·925 | 75·32 | 19·04 | 55—56° | 1·26 | 177 | 137 |
| 17. | 0·926 | — | 12·22 | 53° | 1·23 | 177 | 137 |
| 18. | — | — | — | — | 1·29 | 179 | 129 |
| 19. | 0·925 | 74·20 | 20·6 | — | 1·49 | 181 | 126 |
| 20. | 0·927 | 70·00 | 21·34 | 52° | 1·68 | 181 | 123 |
| 21. Japan. Leberthran | 0·908 | 87·6 | 10·52 | 50—51° | — | — | 120 |
| 22. Robbenthrane von 1883 (22.–23.) | 0·925 | 85·02 | 10·23 | 57·5° | 1·95 | 178 | 127 |
| 23. | 0·925 | 88·29 | 9·81 | 57° | 2·01 | 179 | 128 |

Gemisch desselben mit Dorschleberthran ein schwachgelbes Gemenge gibt.

Kremel hat das Verhalten der Thrane gegen rauchende Salpetersäure von 1·50 specifischem Gewicht bei weitem geeigneter zu ihrer Unterscheidung gefunden.

Gibt man 10 bis 15 Tropfen der Probe auf ein Uhrglas und lässt 3—5 Tropfen Salpetersäure von der Seite zufliessen, so zeigen sich folgende Erscheinungen:

Echter Dorschleberthran wird an der Berührungsstelle der

[1]) S. 74.

[2]) In schlecht verschlossener Flasche aufbewahrt.

beiden Flüssigkeiten roth, bei nachherigem Umrühren feurig rosenroth, welche Färbung jedoch nach kurzer Zeit in reines Citronengelb übergeht.

Sejfischthran wird an der Einlaufstelle intensiv blau, die Farbe geht beim Umrühren in Braun über, hält dann 2 bis 3 Stunden an, um endlich gelb zu werden.

Japanesischer Leberthran verhält sich wie Sejfischthran, nur zeigen sich neben den blauen manchmal auch rothe Streifen.

Robbenthran verändert sich anfangs nicht und wird erst nach längerer Zeit braun.

Die Reaction mit Salpetersäure ist so charakteristisch, dass man die genannten Verfälschungen des Leberthranes bis auf 25 Procente herab erkennen kann.

---

Verfälschungen des Thranes mit nicht trocknenden fetten Oelen lassen sich durch Bestimmung der Jodzahl nachweisen, welche bei den Thranen ungewöhnlich hoch liegt. Trocknende Oele geben sich an dem Verhalten der in dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgestrichenen Probe zu erkennen, indem der Thran sich zwar rasch oxydirt, aber keinen festen Ueberzug gibt. Das Verhalten der Thrane in der Probe von Livache ist S. 192 beschrieben.

Rührt man 1 Theil Thran mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem hohen Glase gut durcheinander, so erhält man nur dann eine klare Mischung, wenn dem Thran keine fremden Fette zugemischt waren[1]).

### b) Flüssige Wachse.

#### Pottwalthran.

*Kaschelottthran. — Oleum Ceti. — Huile de cachalot. — Sperm whale, Cachalot oil.*

Dieser dem Pottwal entstammende Thran ist hellgelb, von 0·920 specifischem Gewicht. Im lebenden Thiere flüssig, stellt er eine Lösung des festen Walraths (S. 293) in Walrathöl dar, aus welcher sich der erste Bestandtheil beim Stehen abscheidet und durch Abpressen von dem flüssigen Oel getrennt wird.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 2. 444.

*Walrathöl, Spermacetiöl. — Oleum Cetacei. — Huile de spermaceti. — Spermaceti oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C. 0·875—0·883 (Allen).

Verseifungszahl: 130—134·4 (Allen).

Allen fand in Spermacetiöl 60—65 Procent Fettsäuren. Das Spermacetiöl besteht zum grössten Theile aus Aethern der höheren Fettalkohole, doch sind denselben auch geringe Mengen von Glyceriden beigemischt.

Die Unterscheidung dieses Oeles von allen andern fetten Oelen gelingt durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und der sehr niedrigen Verseifungszahl. Eine Mischung eines fetten Oeles mit Mineralöl, welche dieselbe Verseifungszahl zeigen könnte, liesse sich durch die Untersuchung des unverseifbaren Antheiles und durch eine Bestimmung des Glyceringehaltes leicht vom Spermacetiöl unterscheiden.

## B. Feste Fette.

### I. Pflanzenfette.

#### 1. Palmöl.

*Palmfett, Palmbutter. — Oleum Palmae. — Beurre, Huile de palme. — Palm oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C. 0·945 (Schädler), bei 18° C.: 0·9046 (Stilurell), bei 100° C., bezogen auf Wasser von 15° C.: 0·857 (Allen).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100° C.: 0·8389 (Archbutt).

Schmelzpunkt des Fettes: Je nach Alter und Herkunft des Fettes 27 bis 42·5°.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 47·75°, Erstarrungspunkt 42·5°, 43° C. (Valenta), Schmelzpunkt: 47·8°. Erstarrungspunkt: 42·7 (Hübl). — Erstarrungspunkt: Durchschnittlich 44·13°, meist 44·5—45·0°, selten 39—41° oder 44·5—46·2° (de Schepper und Geitel).

Hehner'sche Zahl: 95·6 (Hehner). — Verseifungszahl: 202·0, 202·5. — Verseifungszahl der Fettsäuren: 206·5, 207·3 (Valenta). — Reichert'sche Zahl: 0·5 (Medicus und Scheerer). — Jodzahl: 51·5 (Hübl).

Dieses Fett wird aus dem Fruchtfleische der Oelpalme, Eläis guineensis oder melanococca (Familie der Palmen) gewonnen. Frisch gepresst ist es von butterartiger Consistenz, dunkel- bis orangegelb, schmeckt süsslich und riecht schwach nach Veilchenwurz. Sehr charakteristisch ist der grosse Gehalt an freien Fettsäuren, welcher schon in frischem Palmöl 12 Procente beträgt, in ganz altem auf 100 Procente steigen kann. Das Glycerin scheidet sich dabei zum grössten Theile als solches aus und kann durch Abgiessen oder Ausziehen mit Wasser gewonnen werden. Die Hauptbestandtheile des Palmöles sind freie Palmitinsäure, Stearin, Palmitin und Oleïn.

An der Luft bleicht der Farbstoff bald aus, durch Verseifen wird er nicht zerstört, so dass frisches Oel eine gelbe Seife gibt.

Bei Anwendung der Prüfungsmethoden von Chateau erhält man folgende charakteristische Reactionen:

Chorzink gibt mit dem geschmolzenen Fette eine intensiv grüne, beim Umrühren dunkelgrasgrüne Färbung.

Schwefelsäure färbt blaugrün.

Salpetersaures Quecksilberoxyd färbt zeisiggelb, dann hellgrün, zuletzt lichtstrohgelb.

#### Werthbestimmung des Palmöles.

Man bestimmt den Erstarrungspunkt der Fettsäuren; je höher derselbe liegt, desto werthvoller ist das Fett zur Kerzenfabrikation.

Für die Bestimmung der Ausbeute an Stearinsäure (vergl. Talg) darf man nicht dieselben Tabellen wie für Talg benutzen, da dadurch bedeutende Fehler entstehen würden. Desshalb haben de Schepper und Geitel[1]) auch für die Stearin- und Oleïnsäure-Gehalte der Palmfettsäuren eine eigene Tabelle entworfen, welche auf S. 251 wiedergegeben ist.

### 2. Palmkernöl.

*Huile de pepin de palme. — Palm seeds, Palm kernel oil.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·952 (Schädler), bei 100° C.: (Wasser von 15° C. = 1) 0·866 (Allen).

Schmelzpunkt des Fettes: 25—26°, Erstarrungspunkt: 20½° C. Altes Oel: Schmelzpunkt: 27—28° (Schädler).

[1]) Dingler's Journal 245. 295.

| Erstarrungspunkt der Palmölfettsäuren | Die Palmölfettsäuren enthalten Procente Stearin vom Erstarrungspunkte: | | |
|---|---|---|---|---|
| | 48° | 50° | 52° | 55·4° |
| 10 | 4·2 | 3·6 | 3·2 | 2·6 |
| 15 | 10·2 | 9·8 | 7·8 | 6·6 |
| 20 | 17·4 | 15·0 | 14·4 | 11·0 |
| 25 | 26·2 | 22·4 | 19·3 | 16·2 |
| 30 | 34·0 | 30·5 | 26·6 | 22·3 |
| 35 | 45·6 | 40·8 | 35·8 | 29·8 |
| 36 | 48·5 | 43·2 | 38·0 | 31·8 |
| 37 | 51·8 | 45·5 | 40·3 | 33·6 |
| 38 | 55·5 | 48·8 | 42·6 | 35·8 |
| 39 | 59·2 | 51·8 | 45·6 | 38·2 |
| 40 | 63·0 | 55·2 | 48·6 | 40·6 |
| 41 | 66·6 | 58·7 | 52·0 | 43·0 |
| 42 | 70·5 | 62·2 | 55·2 | 45·5 |
| 43 | 74·8 | 66·0 | 58·8 | 48·5 |
| 44 | 79·2 | 70·2 | 62·0 | 51·4 |
| 45 | 84·0 | 74·5 | 66·0 | 54·3 |
| 46 | 89·4 | 78·8 | 69·8 | 57·8 |
| 47 | 94·3 | 83·0 | 74·0 | 61·0 |
| 48 | 100·0 | 88·0 | 78·6 | 65·0 |
| 49 | | 94·2 | 83·5 | 69·1 |
| 50 | | 100·0 | 89·0 | 73·4 |
| 51 | | | 94·5 | 78·0 |
| 52 | | | 100·0 | 82·8 |
| 53 | | | | 87·6 |
| 54 | | | | 92·2 |
| 55 | | | | 97·5 |
| 55·4 | | | | 100·0 |

Verseifungszahl des Fettes: 247·6, der Fettsäuren 265·8 (Valenta). — Jodzahl des Fettes: 13·4—13·6, der Fettsäuren: roh 12·07, raff. 3·6—4·7. (Morawski u. Demski).

Das Palmkernöl wird aus den Samen der das Palmöl liefernden Palmen gewonnen. Es ist je nach seiner Gewinnungsmethode weissgelblich oder braun, von angenehmem Geruch und Geschmack. In frischem Zustande enthält es keine freien Fettsäuren, wird aber leicht ranzig.

### 3. Cocosöl.

*Cocosnussöl, Cocosbutter. — Oleum Cocois. — Huile, Beurre de coco. — Cocoanut oil.*

Specifisches Gewicht bei 18° C.: 0·9250 (Stilurell), bei 100° C. (Wasser von 15° = 1): 0·863 (Allen).

Schmelzpunkt. Frisch 22—22·5°, Handelswaare 24 bis 24·25°, Erstarrungspunkt: 22—23° C. — Brasilianisches meist 26—27° C. (Schädler). — Schmelzpunkt: 24·1°. — Erstarrungspunkt: 19·5°. — Schmelzpunkt: 23·5°. — Erstarrungspunkt: 15·7° (Valenta).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 24·65°, Erstarrungspunkt: 21·85°. — Schmelzpunkt: 24·7. — Erstarrungspunkt: 19·0 (Valenta). — Schmelzpunkt: 24·6, — Erstarrungspunkt: 20·4 (Hübl).

Verseifungszahl: 268·4, 258·3, 257·3, Mittel 261·3 (Valenta), 250·3, gewaschen 246·2 Moore. — Reichert'sche Zahl 3·70 (Reichert). — Jodzahl des Fettes: 8·9 (Hübl), der Fettsäuren 8·39—8·79 (Morawski und Demski).

Das Cocosnussfett ist das Fett der Fruchtkerne von Cocos nucifera, der Cocospalme. Dieselben geben kaltgepresst ein schon unterhalb 20° schmelzendes Oel, welches bei 12—13° C. erstarrt und sich dabei auf 15° C. erwärmt. Dieses kaltgepresste Cocosöl kommt jedoch nicht in den Handel, das warmgepresste hat einen bedeutend höheren Schmelzpunkt.

Das Cocosöl lässt sich durch Kochen mit verdünnten Laugen nicht verseifen, dagegen verseift es sich mit starken Laugen schon in mässiger Wärme (kalte Verseifung); die Seifen lassen sich nur mit einem sehr grossen Ueberschusse von Kochsalz aussalzen und bilden dann eine sehr harte feste Masse.

Es besitzt unter allen Fetten die höchste Verseifungszahl, durch welche es von allen andern Fetten mit Ausnahme des Palmkernöls, welches ihm in dieser Beziehung am nächsten steht, leicht unterschieden werden kann. Der Grund hierfür ist in seinem grossen Gehalt an Laurin, Myristin, Caprin, Caprylin und Caproïn zu suchen. In Folge dessen erreicht auch seine Reichert'sche Zahl eine beträchtliche Höhe.

Cocosöl wird zuweilen als Zusatz zur Kunstbutter benutzt; über die Untersuchung solcher Produkte s. S. 261 ff.

### 4. Cacaobutter.

*Cacaoöl. — Beurre de cacao. — Cacaobutter, oil of theobroma.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: Frisch 0·950—0·952, alt 0·945—0·946 (Hager) 0·89—0·92 (Chateau), 0·980—0·981 (Dieterich). — Bei 100° C. (Wasser von 15° = 1): 0·857 (Allen).

Schmelzpunkt: 33·5° C., die Temperatur steigt beim Erstarren auf 27·3° (Rüdorff). — Schmelzpunkt: 29°, — Erstarrungspunkt: 23° C. (Chateau), — Schmelzpunkt: 30—33° (Herbst), 25—26° C., 28—29° C. (Bensemann).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: Beginn 48—49°, Ende 51—52° C.; Beginn 49—50°, Ende 52—53° C. (Bensemann). — Schmelzpunkt: 52·0. — Erstarrungspunkt: 51·0 (Hübl).

Hehner'sche Zahl: 94·59 (Bensemann), — Jodzahl: 51·0 (Hübl).

Dieses Fett wird aus den Samen von Theobroma Cacao, dem Cacaobaume gewonnen. Es ist gelblichweiss, nach längerem Liegen gelb, ziemlich hart und hat einen angenehmen Geschmack und Geruch. Es enthält neben Stearin, Palmitin und Oleïn auch das Glycerid der Arachinsäure.

Cacaobutter wird häufig mit Nierenfett (Talg), Wachs, Stearinsäure und Paraffin verfälscht. Ausser den allgemeinen Methoden, welche zum Nachweise solcher Verfälschungen dienen können, wie die Ermittlung des Schmelzpunktes, die quantitativen chemischen Reactionen etc., seien noch folgende angeführt.

1. Die Aetherprobe. Björklund[1]) übergiesst ca. 3 Gramm des Fettes in einem Reagensrohre mit dem doppelten Gewicht Aether, verschliesst mit einem Korke und versucht die Masse bei 18° C. durch Umschütteln in Lösung zu bringen. Bei Gegenwart von Wachs bildet sich eine trübe Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen nicht verändert. Ist die Flüssigkeit klar, so stellt man das Rohr in Wasser von 0° C. und beobachtet die Zeit, nach welcher die Flüssigkeit anfängt, sich milchig zu trüben oder weisse Flocken abzusetzen, ferner die Temperatur, bei welcher die aus dem Wasser herausgenommene Probe wieder klar wird. Wenn sich die Lösung bei 0°

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 3. 233.

nach 10 bis 15 Minuten trübt und bei 19—20° C. wieder klar wird, so ist die Cacaobutter rein. Für eine Cacaobutter, welche 5 Procente Rindstalg enthielt, waren diese Werthe: 8 Minuten und 22° C.; bei einem Gehalt von 10 Procenten Talg 7 Minuten und 25° C. etc.

Filsinger[1]) hat die Aetherprobe in folgender Weise modificirt: 2 Gramm des Fettes werden in einem graduirten Röhrchen geschmolzen, mit 6 ccm einer Mischung von 4 Theilen Aether (von 0·725 spec. Gewicht) und 1 Theil Weingeist (von 0·810 spec. Gewicht) geschüttelt und bei Seite gestellt. Reines Oel gibt eine klar bleibende Lösung.

2. Die Anilinprobe. Nach Hager[2]) erwärmt man ca. 1 Gramm Cacaoöl mit 2 bis 8 Gramm Anilin bis zur Lösung und lässt, wenn die Zimmertemperatur 15° C. ist, 1 Stunde, wenn dieselbe 17—20° C. beträgt, $1^1/_2$ bis 2 Stunden stehen. Reines Cacaoöl schwimmt als flüssige Schichte auf dem Anilin.

Enthält das Cacaofett Talg, Stearinsäure oder wenig Paraffin, so setzen sich körnige oder schollige Partikeln in der Oelschichte ab, die bei gelindem Agitiren an den oberen Wandungen hängen bleiben. Ist Wachs oder viel Paraffin vorhanden, so erstarrt die Fettschichte, war viel Stearinsäure zugesetzt, so findet überhaupt keine Trennung in zwei Schichten statt, sondern das Ganze erstarrt zu einer krystallinischen Masse.

Die Oelschichte erstarrt bei reinem Cacaofett erst nach vielen Stunden. Man macht überdies einen Parallelversuch mit notorisch reinem Cacaofett.

### 5. Muscatbutter.

*Muscatnussöl. — Oleum, Balsamum Nucistae. — Beurre, Baume de muscade. — Nutmeg butter, Expressed oil of nutmegs, oil of mace.*

Specifisches Gewicht bei 15° C. 0·990—0·995.
Schmelzpunkt: 45 bis 51° C. — 47·0—48° C., die Temperatur steigt beim Erstarren auf 41·7 bis 41·8° C. (Rüdorff).
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 42·5°, — Erstarrungspunkt 40·0° C. (Hübl).
Jodzahl: 31·0 (Hübl).

Aus den Samen des Muscatbaumes, Myristica officinalis (Familie der Laurineen). Das Fett enthält 4 Procente eines ätherischen Oeles,

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 247.
[2]) ibid. 19. 246.

ferner 44 Procente eines festen Fettes, welches zum grössten Theil aus Myristin besteht, und ein flüssiges Fett.

Die Muscatbutter hat Talgconsistenz, ist weisslich und besitzt den starken Geruch und Geschmack der Nüsse. Kalter Alkohol löst sie unter Hinterlassung von ca. 45 Procenten festen Fettes (Myristin) auf. Aus dem Rückstand kann man durch Umkrystallisiren aus Aether reines Myristin gewinnen. Dasselbe schmilzt bei 55° C.

Das in kaltem Alkohol lösliche Fett enthält einen unverseifbaren Antheil.

In kochendem Alkohol, in Aether und Chloroform löst sich die Muscatbutter nahezu vollständig.

### 6. Chinesischer Talg.

*Stillingia Talg, Vegetabilischer Talg. — Oleum Stillingiae. — Suif d'arbre, Suif végétal de Chine. — Vegetable tallow of China.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·918. — Schmelzpunkt: 44·5° C. — Schmelzpunkt der Fettsäuren 56 bis 57° C. (Mayer).

Aus den Samen des chinesischen Talgbaumes, Stillingia sebifera. Besteht hauptsächlich aus Palmitin und wenig Stearin (Schädler).

### 7. Malabartalg.[1])

*Vateriafett, Pineytalg, Pflanzentalg. — Suif de Piney. — Malabar, Piney tallow.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·915.

Schmelzpunkt: 36·5°. — Erstarrungspunkt: 30·5 (Schädler). — Schmelzpunkt: 42°.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 56·6°. — Erstarrungspunkt: 54·8°.

Verseifungszahl: 191·9.

Das Fett wird aus den „Butterbohnen", den Samen von Vateria indica L. gewonnen. Es ist im frischen Zustande grünlichgelb, bleicht an der Luft rasch aus und steht an Härte und Zähigkeit dem Schaftalge nahe.

Eine Probe enthielt 19 Procente freie Fettsäuren.

[1]) Höhnel u. Wolfbauer, Wagner's Jahresber. 1884. 1186.

### 8. Sheabutter.[1])

*Galambutter. — Beurre de Cé, de Shee; Suif de Noungou. — Galam, Shea butter.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·9175.
Schmilzt bei 25·3°, erstarrt bei 17·5 bis 18·5° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39·5°. — Erstarrungspunkt: 38° C.
Hehner'sche Zahl: 94·76. — Verseifungszahl: 192·3.

Aus den Samen von Bassia Parkii De C. Das Fett ist schmalzartig und gelb, bleicht aber an der Luft rasch aus. Es lässt unter dem Mikroskope deutlich Fettsäurekrystalle erkennen. Nach Valenta enthält es sehr grosse Mengen freier Fettsäuren, indem es nur 3 Procente Glycerin liefert. Die darin enthaltene feste Fettsäure ist nach Oudemanns nahezu reine Stearinsäure. Characteristisch ist sein hoher Gehalt (5—15%) an unverseifbaren Substanzen.

### 9. Japanwachs.

*Sumachwachs, Japantalg. — Cera japonica. — Cire de Japon. — Japan wax.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·977—0·978, sehr altes 0·963—0·964 (Hager), 0·975 (Dieterich), 0·970—0·980 (Schädler). — Gebleichtes Japanwachs: 1—1·006 (Schädler). Bei 100° C. (Wasser von 15° = 1): 0·873 (Allen).

Schmelzpunkt: 50·4—51·0°, die Temperatur steigt beim Erstarren auf 50·8° C. (Rüdorff), Schmelzpunkt: 53·5 bis 54·5, Erstarrungspunkt: 40·5—41° C., erwärmt sich dabei auf 45·5—46° C. Das Wachs wird schon 10—12° unter seinem Schmelzpunkte durchsichtig. Kurze Zeit nach dem Erstarren schmilzt es bei 42° C. (Schädler).

Verseifungszahl: 222·4 (Becke), 220 (Hübl), 222 (Valenta). — Säurezahl: 20. — Aetherzahl: 200 (Hübl). — Jodzahl: 4·2 (Hübl.)

Das Japanwachs ist keine Wachsart sondern ein Fett. Es wird aus den Früchten einiger Sumacharten (Rhus succedanea, R. acuminata, R. vernicifera, R. sylvestris) gewonnen und kommt in kleinen Scheiben oder Tafeln in den Handel. Es ist blassgelb, hart, von muscheligem, etwas glänzendem Bruch. Bei längerem Liegen wird es gelber und überkleidet sich mit einem weissen Staube, welcher

[1]) Valenta, Dingler's Journal 251. 461.

aus prismatischen mikroskopischen Kryställchen besteht. Auch das Wachs selbst zeigt unter dem Mikroskope eine charakteristische krystallinische Structur.

In siedendem Alkohol ist es leicht löslich, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer körnig krystallinischen Masse. Aether löst es in der Kälte sehr wenig, Benzin und Petroleumäther lösen es leicht auf.

Das Japanwachs ist bis auf einen geringen Rest (1·14 Procente nach Allen und Thomson) leicht verseifbar. Es besteht der Hauptmasse nach aus Palmitin und freier Palmitinsäure (9 bis 10 Procente) und enthält auch kleinere Mengen Stearin und Arachin.

Sein Aschengehalt beträgt 0·02—0·08 Procente.

Das Japanwachs unterscheidet sich von den eigentlichen Wachsarten durch seine Fähigkeit, über 10 Procente Glycerin zu liefern. Ueber seinen Nachweis im Bienenwachs s. dort.

Mit den anderen festen Fetten kann es in reinem Zustande, schon seinem äusseren Ansehen nach, nicht verwechselt werden. Eine Verfälschung mit Talg kann noch an dem niedrigeren Schmelzpunkte und der weit höheren Jodzahl erkannt werden.

### 10. Baumwollenstearin.

*(Vegetabilisches Margarin.)*

Bei der Fabrikation des Cottonöles wird häufig ein Theil des darin enthaltenen festen Fettes durch Abkühlen ausgeschieden, dasselbe kommt als Baumwollenstearin oder vegetabilisches Stearin in den Handel. Ein von Muter untersuchtes derartiges Fett hatte bei 37·7° C. (100° F.) das specifische Gewicht 0·9115—0·912, gab 95·5 Procent unlösliche Fettsäuren und war in Aether und in heissem absoluten Alkohol vollkommen löslich. Es schmolz bei 32·2° C., blieb dann als gelbes Oel, vom Geruche feinen Baumwollensalatöles, vollkommen flüssig, um erst bei ca. 1° C. wieder zu erstarren. Eine von Mayer untersuchte Probe schmolz bei 39° C.

## II. Feste thierische Fette.

### 1. Butterfett.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·936—0·940 (Hager), 0·9275 (Winter-Blyth), 0·926 (Casamajor). — Bei 37·8°: 0·911—0·913 (Bell). — Bei 100° C. (Wasser von

15° C. = 1): 0·865—0·868 (Königs). — Bei 100° C. (Wasser von 100° = 1): 0·901—0·904 (Wolkenhaar).

Schmelzpunkt: 31·0—31·5° C. — Erstarrungspunkt: 19—20° C. (Wimmel).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38·0°, Erstarrungspunkt: 35·8° C. (Hübl). — Erstarrungspunkt: 37·5 bis 38° C. (Pariser Laboratorium).

Hehnersche Zahl: 87·5. — Verseifungszahl: 227. — Reichertsche Zahl: 14·00. — Jodzahl: 26·0—35·1 (Hübl). 32·8—38·0, sehr alte Butter 19·5 (Moore).

Nicht geschmolzene, ungesalzene Kuhbutter enthält nach König[1]) unter normalen Verhältnissen:

| | | |
|---|---|---|
| Fett | 87·0 | Procente. |
| Casëin | 0·5 | - |
| Milchzucker | 0·5 | - |
| Salze | 0·3 | - |
| Wasser | 11·7 | - |

Doch schwankt die Zusammensetzung sehr bedeutend, indem einerseits der Fettgehalt bis auf 95, andererseits der Wassergehalt auf 35 Procente steigen kann.

In Folge ihres Gehaltes an Wasser und Casëin wird die Butter bald ranzig, man macht sie häufig dadurch haltbarer, dass man sie nach dem vollständigen Auswaschen mit 3 bis 4 Procenten Salz zusammenknetet. Denselben Zweck erreicht man noch besser dadurch, dass man die Butter so lange in geschmolzenem Zustande erhält, bis sie sich vollständig geklärt hat, und dann vom abgeschiedenen Wasser und Casëin trennt. (Schmelzbutter, Rindschmalz.)

Reines Butterfett enthält ausser Spuren von Farbstoff, Lecithin, Cholesterin etc. nur Triglyceride der Fettsäuren. Bisher sind daraus Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Oelsäure abgeschieden worden. Besonders charakteristisch für die Butter ist ihr aussergewöhnlich hoher Gehalt an den Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren, ihrer Hauptmasse nach besteht sie aber aus Stearin, Palmitin (beide zusammen werden auch als Margarin bezeichnet) und Olëin.

---

[1]) Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 1883. pag. 279.

Schädler gibt die Zusammensetzung der Butter nach älteren Untersuchungen wie folgt an:

| | |
|---|---|
| Margarin | 66 Procent. |
| Oleïn | 28 - |
| Butyrin | 6 - |
| | 100 Procent. |

Nach Winter-Blyth besteht Butterfett aus:

| | |
|---|---|
| Stearin und Palmitin | 50·0 Procent. |
| Oleïn | 42·2 - |
| Butyrin | 7·7 - |
| Caproïn, Caprylin etc. | 0·1 - |
| | 100·0 Procent. |

Man kann die Zusammensetzung der Butter in folgender Weise näherungsweise berechnen:

Für eine Butter sei die Hehner'sche Zahl 87·5 und das mittlere Moleculargewicht der unlöslichen Fettsäuren 270 gefunden, so ergibt sich durch die Rechnung, dass die Probe in Summa 91·65 Procent Glyceride der nicht flüchtigen Fettsäuren, also Oleïn, Palmitin und Stearin enthält.

Sei die gefundene Jodzahl 31·0, so berechnet sich daraus ein Oleïngehalt von 35·96 Procenten. Somit hätte eine solche Butter, wenn wir den Gehalt an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren aus der Differenz ermitteln, folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Margarin | 55·69 Procent. |
| Oleïn | 35·96 - |
| Butyrin, Caproïn etc. | 8·35 - |
| | 100·00 Procent. |

Ueber die Natur der flüchtigen Fettsäuren gibt die Reichert'sche Zahl einigen Aufschluss. Die aus 5 Gramm Butter abdestillirten Fettsäuren brauchen nach Meissl im Durchschnitt 28·78 ccm $^1/_{10}$-Normallauge zur Absättigung, folglich brauchen die Fettsäuren aus 100 Gramm Butter 57·56 ccm $^1/_1$-Normallauge. Dieselben entsprechen 0·729 Theilen Glycerinrest ($C_3 H_2$), welcher von 8·35 abgezogen, 7·62 Theile flüchtige, aus 100 Theilen Butter darstellbare Fettsäuren ergibt.

Es bedürfen also 7·62 Theile der flüchtigen Fettsäuren 57·56 ccm Normallauge zur Absättigung, ihr mittleres Moleculargewicht ist somit ca. 139.

Es ist aber das Moleculargewicht der Buttersäure 88, der Capronsäure 116, der Caprylsäure 144, der Caprinsäure 172. Somit

ist die Angabe Winter-Blyths, dass das Butterfett 7·7 Procente Butyrin und nur 0·1 Procent an Glyceriden der andern flüchtigen Fettsäuren enthalte, dahin zu corrigiren, dass der Gehalt an Caproïn, Caprylin und Caprin ein weit grösserer ist.

Frische Kuhbutter besteht, wie die mikroskopische Betrachtung lehrt, aus durchsichtigen, vollkommen runden Fettkügelchen. In älterer Butter hat Hassal Krystalle gefunden. Man nimmt dieselben nach Mylius[1]) am besten wahr, wenn man das Fett im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nicols betrachtet, indem sodann nur die Krystalle in dem sonst dunklen Gesichtsfelde hell beleuchtet erscheinen.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt die Butter den Geruch des Talgs und dessen weisse Farbe an.

Das Erstarren geschmolzener Butter geht nicht ganz gleichmässig vor sich, sondern es findet dabei eine Art Auskrystallisiren statt. Die an den Wandungen der Gefässe liegenden, zuerst erstarrenden Antheile haben eine etwas andere Zusammensetzung als die im Innern befindlichen, länger flüssig bleibenden. Bei Schmelzbutter geht diese Entmischung zuweilen so weit, dass sich daraus ein Oel, das „Butteröl" abscheidet, welches man auch erhält, wenn man geschmolzene Butter bei 20° C. erstarren lässt und abpresst.

Verfälschungen der Butter: Die Zusätze, welche zur Butter gemacht werden, sind sehr verschiedener Natur:

Als grobe Verfälschungen sind Thon, Kreide, Gyps, Stärke, Mehl, Kartoffelbrei, zerriebener weisser Käse etc. nachgewiesen worden.

Borax, Wasserglas, Alaun werden zuweilen beigemischt, um die Butter haltbarer zu machen und eine möglichst grosse Wassermenge, behufs Gewichtsvermehrung, zu binden.

Zum Gelbfärben setzt man häufig geringe Mengen Orleans, Safran, Curcuma, Azo-Farbstoffe etc. hinzu.

Die wichtigste Verfälschung ist jedoch die mit fremden Fetten, wie Schweinefett, Talg, Gänsefett, Baumwollenstearin, mit Oel durchgearbeitetes Cocos- und Palmfett, insbesondere aber Oleomargarin.

Während die nicht zu den Fetten gehörigen Zusätze leicht nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden können, bot der Nachweis der fremden Fette in der Butter lange Zeit grosse Schwierig-

---

[1]) Berl. Ber. 12. 270.

keiten dar, bis endlich von Köttstorfer, Hehner und Reichert treffliche Methoden dafür ausgearbeitet wurden.

Von denselben gibt aber heute nur noch die Reichert'sche ganz verlässliche Resultate, da nach Moore[1]) Gemenge aus Oleomargarin und Cocosnussöl hergestellt werden können, welche dieselbe Hehner'sche und Köttstorfer'sche Zahl zeigen wie Kuhbutter. Man reicht zur Beurtheilung eines Butterfettes mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Reichert'schen Zahl fast immer vollständig aus.

Da aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass es der Kunstbutterfabrikation gelingen wird, auch Produkte mit der richtigen Reichert'schen Zahl herzustellen, so wird man neben der Prüfungsmethode nach Reichert in Zukunft vielleicht auch wieder zu anderen Methoden greifen müssen, wesshalb dieselben nebst einigen älteren Vorschriften zur Butteruntersuchung hier angeführt werden sollen.

### Untersuchung der Butter.

Die Untersuchung der Butter zerfällt in zwei Theile, von denen der erste die Bestimmung der Nichtfette (Wasser, Caseïn etc.) umfasst, während sich der zweite auf das Fett selbst bezieht.

Der Wassergehalt wird wie gewöhnlich durch Trocknen auf 100—120° C. ermittelt. Nach den Vereinbarungen bayerischer Chemiker trocknet man unter öfterem Umrühren 6 Stunden bei 100° C.

Zur Bestimmung des in Aether unlöslichen Rückstandes extrahirt man ca. 20 Gramm der Probe mit Aether, Chloroform oder Benzin und wägt den Rückstand auf einem tarirten Filter.

War die Butter rein, so besteht dieser Rückstand nur aus Caseïn, Milchzucker und anorganischen Salzen. Man extrahirt ihn mit Wasser, welchem man ganz wenig Essigsäure zusetzt, trocknet und wägt. Das Zurückgebliebene ist Caseïn mit einer geringen Menge von Salzen, welche durch Einäschern bestimmt und abgezogen wird.

Einen anderen Theil des ätherunlöslichen Rückstandes äschert man ein, wobei man jedoch nicht so stark erhitzt, dass das Chlornatrium schmilzt. Die Asche gibt direct den Gehalt an Salzen. Ist derselbe grösser als 0·05 Procent, so wird die Asche weiter

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 6. Heft 6.

untersucht. Zur Ermittelung der darin enthaltenen Kochsalzmenge genügt die Chlorbestimmung.

Der Milchzuckergehalt wird aus der Differenz gefunden.

Der Fettgehalt ergibt sich aus der Differenz oder wird nach S. 40 direct ermittelt.

Ueber die Bestimmung eines Zusatzes von Stärke, Mehl etc. s. S. 39.

Nachweis von Salicylsäure: Zum Nachweise von Salicylsäure, welche der Butter namentlich im Sommer zum Behufe der besseren Conservirung zugesetzt wird, extrahirt man im Pariser städtischen Laboratorium 20 Gramm Butter in der Wärme wiederholt mit einer Lösung von Natriumbicarbonat. Die wässrigen Lösungen, welche die Salicylsäure in Form ihres Natronsalzes enthalten, werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether wird verdunstet, der Rückstand in etwas Wasser gelöst und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, wobei sich ein in Wasser nahezu unlöslicher Niederschlag bildet. Man bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und zersetzt ihn mit verdünnter Schwefelsäure, wobei wieder Salicylsäure frei wird, die man neuerdings mit Aether in Lösung bringt. Man verdampft, bringt den Rückstand bei 80 bis 100° C. bis nahe zur Trockene, extrahirt ihn mit säurefreiem Benzin, welches die anderen Säuren nicht löst, decantirt, verdünnt mit dem gleichen Volumen 95-procentigen Alkohols und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge und Phenolphtalëin. 1 ccm $^1/_{10}$-Normallauge entspricht 0·0138 g Salicylsäure.

Man kann die titrirte Flüssigkeit schliesslich noch qualitativ auf Salicylsäure prüfen, indem man die der verbrauchten Natronlauge entsprechende Menge titrirter Salzsäure zusetzt, wodurch die Salicylsäure wieder in Freiheit gesetzt wird, und einen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung hinzufügt. Die eintretende violette Färbung bestätigt, dass man es wirklich mit Salicylsäure zu thun gehabt hat.

Farbstoffe. Die Sommerbutter (Grasbutter) ist gelb, die Winterbutter nahezu weiss und wird zum Verkaufe meistens gefärbt. Die naturgelbe Butter bleicht bei Luft- und Luftzutritt rasch aus und zwar am Sonnenlichte nach Soxleth's Versuchen in $^1/_2$ Centimeter hoher Schicht schon in 8 Stunden. Sie ist dann weiss und talgartig.

Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln der geschmolzenen Butter mit Weingeist. Naturbutter ertheilt demselben keine Färbung, während sich bei gefärbter Butter sowohl der Weingeist als die Fettschicht gelb gefärbt zeigen.

Der alkoholische Auszug wird zur Trockene verdunstet und die Natur des Farbstoffes aus dem Verhalten des Rückstandes erkannt.

Nach dem Berichte des Pariser städtischen Laboratoriums hat man vornehmlich auf Curcuma, Orleans und Safran zu prüfen.

Bei Gegenwart von Curcuma wird der Rückstand mit einigen Tropfen Ammoniak braungelb, mit Salzsäure rothbraun.

Orleans gibt einen braunrothen Rückstand, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

War die Butter mit Safran gefärbt, so entsteht ein orangefarbiger Niederschlag, wenn man den in wenig Wasser gelösten Rückstand mit Bleiessig versetzt.

Die beiden erstgenannten Farbstoffe werden gegenwärtig in Frankreich am meisten verwendet, indem unter dem Namen „Jaune gras“ (Fettgelb) ein Präparat zum Färben der Butter in den Handel kommt, welches durch Digestion von Orleans mit Sesamöl hergestellt wird. Man fügt demselben auch Curcuma hinzu, um orangegelb oder strohgelb zu erzielen. 5 Tropfen der filtrirten Mischung reichen hin, um 1 K. Butter zu färben.

#### Untersuchung des Butterfettes.

Zur Untersuchung des Butterfettes selbst reicht man, wie schon erwähnt, mit der Ermittelung der Reichert'schen Zahl und etwa noch des specifischen Gewichtes fast in allen Fällen aus, während die anderen der in Folgendem angeführten Methoden nicht immer ganz zuverlässige Resultate geben oder doch entbehrlich sind.

Organoleptische Reaction. Hager[1]) tränkt einen baumwollenen Docht mit dem in der Wärme klar abgesetzten Fette, entzündet ihn und löscht die Flamme nach 2 Minuten aus. Bei reiner Butter entwickelt sich der Geruch nach scharf gebratener Butter, bei Oleomargarin dagegen nach Acroleïn.

Das specifische Gewicht. Bell bestimmt das specifische Gewicht der Probe bei 37·8° C.=100° F., bei welcher Temperatur das specifische Gewicht der Butter bei 0·911—0·913, das von Oleomargarin und anderen Fetten bei 0·9028—0·9046 liegt.

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 238.

Königs nimmt die Bestimmung bei 100° C. vor und findet für reine Butter 0·866—0·868, für verfälschte 0·859—0·865 specifisches Gewicht.

Nach Adolf Mayer, welcher mit gewöhnlichen Aräometern bei 100° C. (oder richtiger bei der Siedetemperatur des Wassers) misst und dabei Zahlen erhält, die natürlich keinen absoluten, sondern nur einen relativen Werth besitzen, muss man bei diesen Messungen auch den Barometerstand berücksichtigen, indem das specifische Gewicht bei einer Differenz von 2 Millimetern im Barometerstand schon um 0·0001 differirt, somit für die häufig vorkommende Differenz von 40 Millimetern schon um 0·002, während der ganze Unterschied zwischen Natur- und Kunstbutter nur 0·007 beträgt.

Casamajor[1]) wendet die Hager'sche Methode an. Das Fett wird in einem Löffel geschmolzen, und ein Tropfen auf 56·5-procentigen Weingeist gebracht, dessen specifisches Gewicht gerade in der Mitte zwischen demjenigen der Butter (0·926, entsprechend 53·7-procentigem Weingeist) und des Oleomargarins (0·915 entsprechend 59·2-procentigem Weingeist) liegt. Die Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von 15° C.

Haftet dem Tropfen eine Luftblase an, so nimmt man sie mit Fliesspapier weg. Sinkt der Tropfen nicht unter, so sucht man ihn durch eine leichte Erschütterung dazu zu bringen, was meist gelingt, wenn er schwerer als die Flüssigkeit ist. Butter sinkt zu Boden, Oleomargarin schwimmt oben auf.

Lässt man einen Tropfen der geschmolzenen Probe auf den auf 30° C. erwärmten Weingeist fliessen, so erstarrt die Butter, das Oleomargarin bleibt flüssig, beide schwimmen oben auf. Beim Abkühlen auf 15° C. erstarrt auch das Oleomargarin, die Butter sinkt zu Boden.

Eine „Butter", die in 55-procentigem Weingeist nicht untersinkt, ist Oleomargarin mit höchstens einem Drittheil Kuhbutter.

Nach Moore lässt sich eine Verfälschung der Butter mit einer Mischung von Oleomargarin und Cocosöl auf diese Weise nicht nachweisen, da das specifische Gewicht des Cocosnussöles (0·9167 bei 37·7° C.) genügend hoch ist, um die Mischung auf das specifische Gewicht der Butter (0·911 bei 37·7° C.) zu bringen.

Emulsionsvermögen: Butter hat nach Adolf Mayer[2]) ein viel grösseres Emulsionsvermögen als die Fette, welche zu ihrer Ver-

[1]) Chem. Centralblatt 1882. 252.
[2]) Chemisches Centralblatt 1885. 395.

fälschung dienen, weil dieselben zum Zwecke ihrer Reinigung bereits geschmolzen waren. Mayer sucht darauf ein einfaches Prüfungsverfahren zu gründen, welches aber doch wohl nicht ganz zuverlässig sein dürfte.

Löslichkeit: Auf der verschiedenen Löslichkeit des Butterfettes und der zu seiner Verfälschung benutzten anderen Fette begründen sich die folgenden Butterproben.

Hoorn[1]) löst 1 Gramm der Probe in 7 ccm Petroleumäther und lässt einige Stunden im wohlverschlossenen Fläschchen bei 10 bis 15° C. stehen. Butterfett bleibt gelöst, Kalbfett, Talg, Schweineschmalz scheiden sich aus.

Münzel[2]) löst 1 Gramm des Fettes in 12·5 Gramm absoluten Alkohols (von 0·797 spec. Gew.) im Wasserbade, und verschliesst mit einem Korke, in den ein bis an den Boden der Eprouvette reichendes Thermometer eingesetzt ist. Man nimmt die Eprouvette heraus, trocknet sie rasch ab und beobachtet, bei welcher Temperatur das Fett zu erstarren anfängt.

Münzel erhielt folgende Resultate:

| | Beginn des Erstarrens |
|---|---|
| Reine Butter | 34° C. |
| - - mit 10 % Pferdefett | 37 - |
| - - - 20 - - - | 40 - |
| - - - 30 - - - | 44 - |
| - - - 10 - Talg | 40 - |
| - - - 20 - - | 43 - |
| - - - 30 - - | 46 - |
| - - - 10 - Schweinefett | 38 - |
| - - - 20 - - - | 41 - |
| - - - 30 - - - | 43 - |
| Margarinbutter | 56 - |
| Butter mit 25 % Oleomargarin | 40 - |
| - - 50 - - - | 48 - |

Horsley[3]), Ballard, Husson, Filsinger[4]) haben die verschiedene Löslichkeit reiner und verfälschter Butter in Aether oder Aetheralkohol zur Butterprüfung verwendet.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 11. 334.
[2]) ibid. 21. 436.
[3]) ibid. 2. 100.
[4]) ibid. 19. 236.

Crook[1]) verwendete Carbolsäure als Lösungsmittel, seine Angaben wurden von Lenz bestätigt, der nur etwas abweichende Zahlen fand.

0·648 Gramm (10 Grains) des filtrirten Fettes werden in einem cubicirten Reagircylinder durch Einstellen in Wasser von ca. 66° C. geschmolzen, mit 1·5 ccm flüssiger Carbolsäure (bestehend aus 373 Gramm krystallisirter Carbolsäure und 56·7 Gramm Wasser) geschüttelt und im Wasserbade erwärmt, bis die Mischung durchsichtig geworden ist. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat man entweder eine klare Lösung (Butter), oder zwei, durch eine klare Scheidelinie getrennte Schichten (Rinds-, Hammel-, Schweinefett). Das Volumen der unteren Schicht beträgt bei:

| | Crook | Lenz |
|---|---|---|
| Rindsfett | 49·7 % | — |
| Hammelfett | 44·0 - | 39·1 % |
| Schweinefett | 49·6 - | 37·0 - |

Nach genügender Abkühlung zeigt sich mehr oder weniger Absatz in der oberen Schicht. Bei 5 Procenten Schweinefett beobachtete Lenz die Trennung in zwei Schichten nicht mehr, jedoch traten nach 24 Stunden krystallinische Trübungen in etwas anderer Art als bei Butter auf.

Köttstorfer'sche Methode.

Köttstorfer[2]) verbrauchte zur Verseifung von 1 Gramm Butterfett 221·5—232·4 Milligramme Kalihydrat, somit ist die mittlere Köttstorfer'sche Zahl 227.

Für die anderen Fette ist die mittlere Verseifungszahl 195·5, so dass man aus der Formel

$$x = 100 \cdot \frac{227 - n}{227 - 199{\cdot}5} = 3{\cdot}17\ (227 - n)$$

die Procente zugesetzten Fettes annähernd berechnen kann, wobei aber schon durch Schwankungen in der Zusammensetzung des reinen Butterfettes Fehler von ± 10 Procenten und mehr vorkommen können.

Moore hat gezeigt, dass Gemische von Oleomargarin und Cocosnussöl die richtige Zahl (227) geben können, so dass ein solches Gemenge mit Hilfe der Köttstorfer'schen Methode nicht von echter Butter zu unterscheiden ist.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 369.

[2]) ibid. 18. 199.

Hehner'sche Methode.

Hehner's[1]) Versuche ergaben 86·5 bis 87·5, manchmal bis 88 Procent unlösliche Fettsäuren; als Mittelzahl wird meist 87·5 genommen. Da manche Buttersorten viel Laurinsäure enthalten, die sich in kochendem Wasser sehr träge löst und aus den unlöslichen Fettsäuren nur sehr schwer entfernt werden kann; so findet man leicht zu hohe Zahlen, was man jedoch vermeidet, wenn man nach der Vorschrift von Fleischmann und Vieth (S. 68) arbeitet. Doch fanden dieselben, dass unverfälschte Butter manchmal bis zu 90 Procent unlösliche Fettsäuren liefert. West-Knights[2]) fand als obere Grenze 88·08 Procente. Ranzige Butter gibt nach Fleischmann und Vieth genau dieselben Zahlen wie frische. Dies ist sehr wichtig, da die Butter dem Analytiker häufig erst nach längerem Liegen übergeben wird. Butteröl enthält 85·05 bis 85·23 Procente unlöslicher Fettsäuren.

Nach diesen Ergebnissen betrachten Fleischmann und Vieth Butter mit einer über 90 liegenden Hehner'schen Zahl als verfälscht, mit der Zahl 88—90 als zweifelhaft und mit einer unter 88 liegenden Zahl als echt.

Moore fand aber, dass mit Cocosnussöl und Oleomargarin Mischungen hergestellt werden können, welche die richtige Hehner'sche Zahl geben. Eine Mischung aus 50 Theilen Butterfett, 27·5 Theilen Oleomargarin und 22·5 Theilen Cocosöl lieferte z. B. 89·5 Procente unlöslicher Fettsäuren.

Sieht man von der Verfälschung mit Cocosöl ab und legt der Rechnung für Butterfett die Hehner'sche Zahl 87·5, für fremde Fette 95·5 zu Grunde, und hat man für die Probe die Hehner'sche Zahl a gefunden, so kann man den Procentgehalt an fremden Fetten nach der Formel

$$x = 12{\cdot}5\ (a - 87{\cdot}5)$$

berechnen. Das Resultat hat aber bei den grossen Schwankungen, welche die Hehner'sche Zahl bei notorisch reinen Buttersorten zeigt, nur geringen Werth.

Reichert'sche Zahl.

Reichert selbst gibt die Zahl 14·00 für 2·5 Gramm reiner Butter mit einer wahrscheinlichen Abweichung von ± 0·45 an. Meissl

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 16. 145.

[2]) ibid. 20. 466.

fand für 5 Gramm Butter 27·0—31·5, im Mittel 28·78, oder für 2·5 Gramm Butter 14·39, Reichardt[1]) 13·8—14·7.

Medicus und Scheerer[2]) untersuchten eine Schmelzbutter die ursprünglich die Zahl 14·0 gab. Im Innern des Gefässes wurde die Zahl 17·3, aussen 13·3 gefunden.

Versuche von Munier[3]), welche sehr niedrige Zahlen ergaben, sind nach Reichardt unrichtig, weil bei der Verseifung zu wenig Alkohol zugesetzt wurde.

Reichert und Meissl berechnen auch die Quantität des zugesetzten fremden Fettes aus der Reichert'schen Zahl.

Legt man der Rechnung nach Meissl den für 5 Gramm Butter ermittelten mittleren Werth 28·78 zu Grunde, so ist der Gehalt der Probe an Butterfett:

$$B = \frac{100\ (n - b)}{28{\cdot}78 - b},$$

wobei n die zur Absättigung des Destillates von 5 Gramm der Probe verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge, b die 5 Gramm des zugesetzten Fettes entsprechende Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge ist. Für die meisten Fette soll man nach Meissl b im Durchschnitte gleich 3 setzen können, doch ist diese Zahl jedenfalls zu hoch gegriffen.

Nach Sendtner[4]) ist eine solche Berechnung der Quantität der Verfälschung ganz unzulässig, indem die Grenzen der Reichert'schen Zahlen für unverfälschte Butter bedeutend weiter sind, als Meissl angibt, und etwa von 24 bis 32·8 ccm $^1/_{10}$-Lauge für 5 Gramm, d. i. 12 bis 16·4 ccm für 2·5 Gramm angenommen werden müssen. Nach Sendtner soll auch eine Butter mit der Reichert'schen Zahl 11·5 bis 11·75 noch nicht als verfälscht beanstandet werden.

Die Verfälschung mit dem Oleomargarin-Cocosnussöl-Gemisch, welche, wie erwähnt, nach keiner andern Methode leicht erkannt werden kann, wird durch das Reichert'sche Verfahren sehr leicht nachgewiesen, da 2·5 Gramm Cocosnussöl nach Moore erst 3·70 ccm $^1/_{10}$-Normallauge zur Absättigung der darin enthaltenen flüchtigen Fettsäuren benöthigen. Eine Mischung von 50 % Butterfett, 22·5 %

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 565.
2) ibid. 19. 159.
3) ibid. 21. 394.
4) Repert. der analyt. Chemie 3. 345.

Cocosöl und 27·5 % Oleomargarin zeigte z. B. die Reichert'sche Zahl 8·7.

Butteröl enthält mehr flüchtige Fettsäuren als die Butter selbst und hat somit eine höhere Reichert'sche Zahl. Will man bei verfälschter Butter die Natur des Zusatzes ermitteln, so kann man daraus in der S. 260 angegebenen Weise zuerst Butteröl darstellen, und dasselbe sowie den abgepressten Rückstand separat untersuchen.

Auch die Perkin'sche Methode (S. 74) ist zur Butteruntersuchung benutzt worden.

Die Bestimmung der Jodzahl hat zur Butterprüfung keine Anwendung gefunden, weil dieselbe für verschiedene Buttersorten sehr beträchtlich schwankt. v. Hübl fand z. B. 26·0 bis 35·1, im Mittel 31·0, Moore 19·5—38·0. Einige der zur Verfälschung benutzten Fette haben folgende Jodzahlen:

Oleomargarin 55·3, 50·0; Talg 39·2, 40·0; Schweineschmalz 57·6, 60·0. Dieselben liegen sämmtlich über der Jodzahl der reinen Butter, dagegen hat Cocosöl die Jodzahl 8·9, so dass sich leicht Mischungen mit der richtigen Jodzahl herstellen lassen.

### 2. Talg. (Unschlitt.)

Man unterscheidet im Handel zweierlei Sorten von Talg, nämlich Rindstalg oder Ochsentalg von Stieren, Ochsen, Kühen und Kälbern und Hammeltalg oder Schöpsentalg von Hammeln, Schafen und Ziegen. Der Talg von Ochsen und Schafen ist der beste.

Der rohe Talg (Rohunschlitt), wie er von den Metzgern an die Kerzen- und Seifenfabriken abgeliefert wird, ist im Zellgewebe eingeschlossen und noch mit Haut- und Bluttheilen in grösserer oder geringerer Menge behaftet.

Man sortirt ihn häufig in den Rohkern und den Rohausschnitt.

Der Rohkern (Nierenfett) enthält die grösseren, zusammenhängenden Fettmassen, die man nach ihrer Lage im Thierkörper als Eingeweidefett (Bandelfett), Herzfett, Lungenfett, Stichfett (Fett der Halstheile), Taschenfett (Fett der Genitalgegend) und Netzfett unterscheidet.

Zum Rohausschnitt kommen die stark mit Blut und Hauttheilen durchsetzten Abfälle, das Fett von den Beinen etc.

Der Rohkern wird meist bei 60 bis 65° ausgeschmolzen und nach einigem Stehen von den Verunreinigungen abgegossen. Dann lässt man das Fett bei ca. 35° C. krystallisiren und presst bei dieser Temperatur aus, der Rückstand ist Prima-Presstalg, welcher der Kerzenfabrikation zugeführt wird, das abgepresste Fett ist das zur Kunstbutterfabrikation verwendete Prima-Margarin (Oleomargarin).

Der Rohausschnitt gibt ausgeschmolzen den „Premier jus", der wie Kernunschlitt behandelt Secunda-Presstalg und Secunda-Margarin liefert, welch' letzteres zur Seifenfabrikation verwendet wird.

Presst man den Talg bei niedrigerer Temperatur ab, so erhält man das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Talgöl (Huile de suif, Tallow oil).

Kann das Rohunschlitt nicht direct in eine Fabrik abgeliefert werden, so wird das Gesammtfett von den ganzen Thieren meist in kleinen Seifensiedereien über freiem Feuer oder mit Dampf ausgeschmolzen und bildet dann das Handelsunschlitt. Ist auch hier eine Sortirung vorgenommen worden, so unterscheidet man Kernunschlitt und Ausschnittunschlitt.

In den Handel kommen somit: Geschmolzenes Unschlitt, Presstalg und Margarin.

Auf dem Pariser Markte wird der Talg nach dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren, dem „Talgtiter" verkauft.

Dalican fand folgende Talgtiter für Talg und talgähnliche Fette:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pariser Talg | 43·5 | Rindstalg (Odessa) | 44·5 |
| Gewöhnlicher Rindstalg | 44 | Hammeltalg (Odessa) | 45 |
| Rindstalg (Nierenfett) | 45·5 | Talg aus New-York | 43·5 |
| Gewöhnlicher Hammeltag | 46 | Rindstalg (Buenos-Ayres) | 44·5 |
| Hammeltalg (Nierenfett) | 48 | Hammeltalg ( - - ) | 45 |
| Knochenfett | 42·5 | Florentiner Talg | 44 |
| Russischer Talg | 43·5 | Wiener Talg | 44·5 |

Nach de Schepper und Geitel haben Talg und Fette, welche zu seiner Verfälschung dienen können, folgende Erstarrungspunkte:

| | |
|---|---|
| Talge | 40·0 —46 °C. |
| Margarin | 38 —44 - |
| Oleo. Marg. Stear. | 50·5 - |
| Hammeltalge | 46·1 - |
| Rindertalge | 44·5 - |

| | | |
|---|---|---|
| Suif d'épluchures[1]) | 40·7 —42·3 | - |
| Knochenfett[2]) | 40·3 | - |
| Baumwollöl | 40·05 | - |
| Bauwollensamenöl[3]) | 34·0 | - |
| Cocosnussöl | 23·0 | - |
| Stearin grease | 44·0 | - |

### Rindstalg.

*Unschlitt. — Sebum bovinum. — Suif de boeuf. — Suet of beef, ox tallow.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·952—0·953 (Hager). — Bei 100° C.: 0·860 — 0·861 (Wolkenhaar), 0·860. (Königs).

Schmelzpunkt: 42·5—43° C., alter Talg 43·5° (Schädler). 45—46°, manchmal 42—43°, nie unter 40° C. (Wolkenhaar). 43·5—45·0°, erstarrt bei 27—35° C., die Temperatur steigt um einige Grade, ohne constant zu werden (Rüdorff).

Erstarrungspunkt: 37·0° C. (Chateau).

Schmelzpunkt der freien Fettsäuren: 45° (Hübl). — Erstarrungspunkt: 43·5 bis 45 (Dalican), 44·5 (de Schepper und Geitel), 43° C. (Hübl).

Verseifungszahl: 196·5. — Reichert'sche Zahl 0·25. — Jodzahl: 40·0.

Der Rindstalg ist schwach gelblich oder grauweiss und auch in dünnen Schichten undurchsichtig. 1 Theil Talg löst sich in 40 Theilen Alkohol von 0·821 specifischem Gewicht.

Dieses Fett besteht fast ausschliesslich aus Palmitin, Stearin und Oleïn und zwar lässt sich der Gehalt an letzterem aus der Jodzahl berechnen. Ein Talg mit der von Hübl ermittelten Jodzahl 40 enthält 46 Procente Oleïn.

Die Mengen von Oleïn, Palmitin und Stearin sind in dem Fette von verschiedenen Körperstellen eines Thieres verschieden, das Taschenfett ist das weichste, oleïnreichste, das Eingeweidefett das stearinreichste.

---

[1]) Suif d'épluchures ist ein von Frankreich aus in den Handel gebrachtes Fett, welches beim Trocknen nach schwefliger Säure riecht, grüne Farbe zeigt und wahrscheinlich durch Vermischen eines thierischen Fettes mit schlechtem Olivenöl hergestellt ist.

[2]) Enthält 4·5 Proc. Asche, welche theilweise als Seife vorhanden ist.

[3]) Enthält viel eines rothbraunen Farbstoffes.

Leopold Mayer[1]) fand bei der Untersuchung des Fettes von verschiedenen Stellen eines dreijährigen ungarischen Ochsen folgende Werthe:

| Bezeichnung des Fettes | Fettsäuren in Procenten | Verseifungs-Zahl | | Schmelzpunkt des Fettes nach Pohl | Erstarrungspunkt des Fettes nach Pohl | Schmelzpunkt der Fettsäuren nach Pohl | Erstarrungspunkt der Fettsäuren nach Dalican | Stearinsäure von 54·8° C. Schmelzpunkt in Procenten | Oelsäure von 5·4° C. Erstarrungspunkt in Procenten |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | des Fettes | der Fettsäuren | | | | | | |
| Eingeweidefett | 95·7 | 196·2 | 201·6 | 50·0 | 35·0 | 47·5 | 44·6 | 51·7 | 48·3 |
| Lungenfett | 95·4 | 196·4 | 204·1 | 49·3 | 38·0 | 47·3 | 44·4 | 51·1 | 48·9 |
| Netzfett | 95·8 | 193·0 | 203·0 | 49·6 | 34·5 | 47·1 | 43·8 | 49·0 | 51·0 |
| Herzfett | 96·0 | 196·2 | 200·3 | 49·5 | 36·0 | 46·4 | 43·4 | 47·5 | 52·5 |
| Stichfett | 95·9 | 196·8 | 203·6 | 47·1 | 31·0 | 43·9 | 40·4 | 38·2 | 61·8 |
| Taschenfett | 95·4 | 198·3 | 199·6 | 42·5 | 35·0 | 41·1 | 38·6 | 33·4 | 66·8 |

### Untersuchung des Talges.

Die Bestimmung des Gehaltes an Wasser und Nichtfetten geschieht in gewöhnlicher Weise. Die Nichtfette bestehen in nicht verfälschtem Talg aus Hautfragmenten, Leimsubstanz und phosphorsaurem Kalk.

Weiches Ausschnittunschlitt wird zuweilen in der Weise verfälscht, dass man ihm im geschmolzenen Zustande etwas Kalk einrührt, wodurch es härter wird, indem sich Kalkseife bildet. Diese Beimengung bleibt bei der zur Bestimmung der Nichtfette vorgenommenen Extraction des Fettes mit Aether oder Chloroform bei diesen zurück, im Rückstande wird dann eine Kalkbestimmung ausgeführt.

Die Untersuchung des getrockneten und filtrirten Fettes wird nicht nur zum Nachweise etwa vorhandener Verfälschungen, sondern auch zur Werthbestimmung ausgeführt.

### Werthbestimmung des Talges.

Nach Dalican[2]). Der Talg ist um so werthvoller je höher sein Schmelzpunkt liegt. Nach Wolkenhaar wird Talg, dessen Schmelzpunkt unter 40° C. liegt, nicht mehr zugelassen, während

[1]) Chemiker Zeitung 8. 1667.

[2]) Wagner's Jahresber. 1880. 844.

Dalican, welcher zur Werthbestimmung des Talges weit richtiger den Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Talgtiter) bestimmt, die unterste Grenze für denselben bei 44° C. ansetzt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes des Fettes gibt nämlich, wie schon wiederholt erwähnt, je nach ihrer Ausführung sehr verschiedene Werthe, so dass es zweckmässiger erscheint, die Schmelz- und Erstarrungspunkte der daraus gewonnenen Fettsäuren zu bestimmen.

Dalican verarbeitet 50 Gramm Fett und bestimmt den Erstarrungspunkt der daraus abgeschiedenen Säuren. Folgende empirisch ermittelte Tabelle lässt aus dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren auf die Ausbeute an Stearinsäure und Oelsäure schliessen, welche 100 Theile Talg liefern können. Dabei ist die Gesammtausbeute an Fettsäuren zu 95, die Glycerinausbeute zu 9·68 Procenten (entsprechend 4 Procenten Glycerinrest $C_3H_2$), und der Gehalt an Feuchtigkeit und Verunreinigungen zu 1 Procent angenommen.

| Erstarrungspunkt 0° C. | Stearinsäure in Procenten | Oelsäure in Procenten |
|---|---|---|
| 35 | 25·20 | 69·80 |
| 35·5 | 26·40 | 68·60 |
| 36 | 27·30 | 67·70 |
| 36·5 | 28·75 | 66·25 |
| 37 | 29·80 | 65·20 |
| 37·5 | 30·60 | 64·40 |
| 38 | 31·25 | 63·75 |
| 38·5 | 32·15 | 62·85 |
| 39 | 33·45 | 61·55 |
| 39·5 | 34·20 | 60·80 |
| 40 | 35·15 | 59·85 |
| 40·5 | 36·10 | 58·90 |
| 41 | 38·00 | 57·00 |
| 41·5 | 38·95 | 56·05 |
| 42 | 39·90 | 55·10 |
| 42·5 | 42·75 | 52·27 |
| 43 | 43·70 | 51·30 |
| 43·5 | 44·65 | 50·35 |
| 44 | 47·50 | 47·50 |
| 44·5 | 49·40 | 45·60 |
| 45 | 51·30 | 43·70 |
| 45·5 | 52·25 | 42·75 |
| 46 | 53·20 | 41·80 |
| 46·5 | 55·10 | 39·90 |
| 47 | 57·95 | 37·05 |

| Erstarrungspunkt 0° C. | Stearinsäure in Procenten | Oelsäure in Procenten |
|---|---|---|
| 47·5 | 58·90 | 36·10 |
| 48 | 61·75 | 33·25 |
| 48·5 | 66·50 | 28·50 |
| 49 | 71·25 | 23·75 |
| 49·5 | 72·20 | 22·80 |
| 50 | 75·05 | 19·95 |
| 50·5 | 77·10 | 17·90 |
| 51 | 79·50 | 15·50 |
| 51·5 | 81·90 | 13·10 |
| 52 | 84·00 | 11·00 |
| 52·5 | 88·30 | 6·70 |
| 53 | 92·10 | 2·90 |

De Schepper und Geitel[1]) haben aus Talgstearin (technischer Stearinsäure) von 54·8° C. Erstarrungspunkt und Oleïn (technischer Oelsäure) von 5.4° C. Erstarrungspunkt Gemenge hergestellt und deren Erstarrungspunkte ermittelt. Die Resultate finden sich in der ersten und letzten Columne der nebenstehenden Tabelle (S. 275), aus ihnen sind die Gehalte derselben Mischungen an bei 48°, 50° und 52° C. schmelzendem Stearin berechnet.

Der Gehalt des Talgs an Oleïn lässt sich auch nach S. 80 aus der Jodzahl berechnen. Man kann entweder das Fett selbst oder nach L. Mayer's Vorschlage die daraus gewonnenen Fettsäuren titriren.

Endlich kann man nach S. 82 den Gehalt des Talgs an Palmitinsäure und Stearinsäure ermitteln.

Auch ein grösserer Gehalt an freien Fettsäuren (0·3—0·4, in seltenen Fällen 1·5 Procente) beeinträchtigt den Werth des Talgs, indem dann die durch Kalkverseifung hergestellten Fettsäuren dunkel sind. Man bestimmt die Menge der freien Fettsäuren nach S. 98, Formel 7, wobei man das mittlere Moleculargewicht der Talgfettsäuren zu 275 annimmt.

#### Nachweis von fettähnlichen Verfälschungen.

Die Fettsubstanz selbst kann unter Berücksichtigung des Preises mit Harz, Harzölen, Paraffin, Palmkernöl, Cocosöl, Baumwollenstearin, Wollschweissfett, Hammeltalg etc. verfälscht sein.

Der Nachweis und die Bestimmung von Harz, Harzöl und Paraffin geschieht nach den gewöhnlichen Methoden.

Cocosnussöl und Palmkernöl. Ein Gehalt des Talgs an

[1]) Dingler's Journal 245. 295.

| Erstarrungspunkt der Talgfettsäuren | Die Talgfettsäuren enthalten Procente Stearin vom Erstarrungspunkt: | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 48° | 50° | 52° | 54·8° |
| 10° | 3·2 | 2·7 | 2·3 | 2·1 |
| 15 | 7·5 | 6·6 | 5·7 | 4·8 |
| 20 | 13·0 | 11·4 | 9·7 | 8·2 |
| 25 | 19·2 | 17·0 | 14·8 | 12·6 |
| 30 | 27·9 | 23·2 | 21·4 | 18·3 |
| 35 | 39·5 | 34·5 | 30·2 | 25·8 |
| 36 | 42·5 | 36·9 | 32·5 | 27·6 |
| 37 | 46·0 | 40·0 | 34·9 | 29·6 |
| 38 | 49·5 | 42·6 | 37·5 | 32·0 |
| 39 | 53·2 | 45·8 | 40·3 | 34·3 |
| 40 | 57·8 | 49·6 | 43·5 | 37·0 |
| 41 | 62·2 | 53·5 | 47·0 | 40·0 |
| 42 | 66·6 | 57·6 | 50·5 | 42·9 |
| 43 | 71·8 | 62·0 | 54·0 | 46·0 |
| 44 | 77·0 | 66·2 | 58·4 | 49·8 |
| 45 | 81·8 | 71·0 | 62·6 | 53·0 |
| 46 | 87·5 | 75·8 | 67·0 | 56·8 |
| 47 | 93·3 | 80·9 | 71·5 | 60·8 |
| 48 | 100·0 | 87·2 | 76·6 | 65·0 |
| 49 | | 93·0 | 81·7 | 69·5 |
| 50 | | 100·0 | 87·0 | 74·5 |
| 51 | | | 93·5 | 79·8 |
| 52 | | | 100·0 | 84·8 |
| 53 | | | | 90·1 |
| 54 | | | | 95·3 |
| 54·8 | | | | 100·0 |

diesen beiden Fetten ist an der sehr erhöhten Verseifungszahl sehr leicht zu erkennen, da dieselbe für Talg ca. 196, für Cocosöl über 257·3—268·4 und für Palmkernöl 247·6 beträgt.

Rödiger[1]) weist diese Fette im Talg unter Benutzung der Eigenschaft ihrer Seifen nach, sich schwerer als Talgseife aussalzen zu lassen.

Die zur Verseifung benutzte Natronlauge wird durch Vermischen von 75 Gramm Natronlauge von genau 38° Bé bei 15° C. und 150 Gramm Wasser hergestellt.

[1]) Chemiker Zeitg. 1882. 118.

150 Gramm Talg werden mit 50 Gramm Wasser in einer gewogenen Schale zum Kochen erhitzt und mit 10 Gramm Natronlauge versetzt. Weitere Zusätze macht man erst, wenn diese Menge vom Talg aufgenommen ist, was man in der Weise erkennt, dass man mit dem hölzernen, am Ende spatelförmig verbreiterten Rührstäbchen eine Probe aus der Mitte der kochenden Seifenlösung heraushebt und vom Spatel ablaufen lässt. Bricht die Masse lappig ab oder zieht sie zähe Fäden, was nach weiteren Zusätzen von Lauge der Fall ist, so ist die Lauge vollständig aufgenommen, im entgegengesetzten Falle wird nach dem Ablaufen der trüben Masse klare wässrige Flüssigkeit vom Spatel tröpfeln.

Will dies auch bei längerem Kochen nicht verschwinden, so setzt man etwas Wasser zu. Ist man ungeübt, so koche man nach Zufügung des letzten Restes der 225 ccm Lauge, welche stets angewendet werden, unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers mindestens $^1/_2$ Stunde, dann wird die Masse in ziemlich zähem Zustande ablaufen. Man ersetzt nun das während des Versuchs verdampfte Wasser, so dass der Schaleninhalt wieder genau 425 Gramm wiegt, und tröpfelt Natronlauge von 38° Bé aus einem sammt seinem Inhalt gewogenen Kölbchen in die kochende Masse, bis sich gerade an dem ablaufenden, zuletzt abreissenden Seifenpröbchen ein klarer Laugentropfen zeigt. Dies tritt bei folgenden Laugenmengen ein:

| | | |
|---|---|---|
| Reiner Rindstalg | 25 | Gramm Lauge |
| Rindstalg mit 5 % Kernöl | 29 | - |
| - - 10 - - | 37 | - |
| - - 15 - - | 42 | - |
| - - 20 - - | 45·5 | - |

so dass also noch 5 Procente Kernöl nachgewiesen werden können.

Destillirtes Wollschweissfett wird nach Leopold Mayer[1]) zur Verfälschung des Talgs benutzt. Um dasselbe nachzuweisen, wird die Probe verseift und mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen mit Aether verbleibende Rückstand wird mit Salzsäure und Eisenchlorid oder in anderer Weise (S. 25) auf Cholesterin geprüft. Da kein anderes Fett so beträchtliche Mengen Cholesterin enthält wie Wollschweissfett, so ist diese Probe ganz zuverlässig. Im destillirten Wollschweissfett finden sich keine Triglyceride, sondern nur freie Fettsäuren, in Folge dessen ist der Ge-

[1]) Dingler's Journal 247. 305.

halt eines damit verfälschten Unschlittes an freien Fettsäuren sehr gross. Die aus solchem Unschlitte gewonnenen Fettsäuren werden schon nach einigen Tagen gelb und zeigen den von der Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren herrührenden charakteristischen Geruch des Wollschweissfettes.

Cottonöl oder Baumwollenstearin. Nach Muter wird mit Cottonöl oder dem daraus gewonnenen Stearin versetzter Talg im flüssigen und im erstarrten Zustande roth bis rothbraun, wenn man 5 Gramm der geschmolzenen Probe mit 15 Tropfen Salpetersäure von 1·380 specifischem Gewicht stark schüttelt. Dagegen bleibt reiner Rinds- oder Hammeltalg in derselben Weise behandelt rein weiss, Palmkernöl und andere Fette geben nur gelbe Färbungen.

Wolkenhaar[1]) hält die Reaction für unzuverlässig, weil sich weniger sorgfältig ausgeschmolzener, unverfälschter Talg ähnlich verhält, und findet sie nur dann einigermassen massgebend, wenn der Schmelzpunkt der Probe gleichzeitig unter 40° C., das specifische Gewicht über 0·861 liegt.

Es dürfte sich empfehlen, solchen unreineren Talg vor der Prüfung sorgfältig zu filtriren, indem dann wohl die färbenden Verunreinigungen zurückgehalten werden.

Ziegen- und Bockstalg, welcher im Handel als Hammeltalg bezeichnet wird, ist viel geringwerthiger als echter Hammeltalg, indem er sich trotz seines hohen Schmelzpunktes und grossen Stearingehalts zur Kerzenfabrikation nicht so gut eignet, weil die daraus abgeschiedenen Fettsäuren nicht schön krystallinisch, sondern amorph erstarren und die Oelsäure sich in Folge dessen nicht gut auspressen lässt. Die Kerzen bekommen, wenn man nach dem gewöhnlichen Verfahren arbeitet, keinen Klang und dunkeln in Folge ihres Oelsäuregehaltes nach.

Nach Leopold Mayer kommt eine Mischung von 70 Procenten solchen „Hammeltalgs“ und 30 Procenten Cottonöl als „Rindstalg“ in den Handel, welche weder durch den Schmelzpunkt der Fettsäuren (45° C.), noch durch die Verseifungszahl oder Jodzahl von echtem Rindstalg unterschieden werden kann. Nach Mayer gelingt der Nachweis dieser Verfälschung am besten, wenn man die geschmolzene Probe im Trockenkasten bei 35° C. krystallisiren lässt und nach ca. 18 Stunden durch ein Tuch abpresst. Das Filtrat prüft man auf

---

[1]) Repertor. f. analyt. Chemie 3. 103.

den Schmelzpunkt der Fettsäuren, welcher bei mit Cottonöl verfälschtem Unschlitt unter 39 bis 40° C. liegt, und auf die Jodzahl. Dieselbe ist für das Filtrat aus cottonölhaltigem Unschlitt 75—80, aus reinem Unschlitt ca. 55.

### Hammeltalg.

*Schöpsentalg. — Sebum ovillum. — Suif de mouton, Graisse de mouton. — Mutton suet.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·937—0·940 (Hager) 0·961 (Dieterich). — Bei 100° C.: 0·860 (Königs).

Schmelzpunkt: 46·5—47·4°, erstarrt bei 32—36° C., die Temperatur steigt um einige Grade (Rüdorff).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 45—46°, auch 43·20° C. (Dalican), 46·1° (Schepper und Geitel).

Der Hammeltalg kommt dem Rindstalg in seinen Eigenschaften sehr nahe, nur liegen die Schmelz- u. Erstarrungspunkte des Fettes und der Fettsäuren höher als bei diesem.

### 3. Rindermark.

*Medulla. — Moelle de boeuf. — Beef marrow.*

Schmelzpunkt: 45° C.

Erstarrungspunkt: 35° C., die Temperatur steigt beim Erstarren auf 40° C.

Aus den Röhrenknochen des Rindes; wird zur Bereitung von Pomaden verwendet.

### 4. Schweinefett.

*Schweineschmalz. — Axungia Porci, Adeps suillus. — Graisse de porc, Axonge, Sain-doux. — Lard, Hogslard.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·931—0·932 (Hager) 0·9380, bei 50°: 0·8818, bei 69°: 0·8811, bei 94°: 0·8628 (Saussure). — Bei 100° (Wasser von 15° C. = 1): 0·861 (Königs).

Schmelzpunkt: 26—31° (Berzelius), 40·5° (Buff), 41·5—42° (Wimmel), 42—48° (König), 32—33°. Beginnt bei 26° C. zu erstarren, dabei steigt die Temperatur auf 30° C. (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren 35°, Erstarrungspunkt 34° (Mayer).

Hehner'sche Zahl: 96·15 (West-Knights). —

Verseifungszahl: 195·8 (Köttstorfer), 195·3—196·6 (Valenta). —
Jodzahl: 59·0 (Hübl).

Das Schweinefett wird nicht aus der direct unter der Haut liegenden Fetthülle, welche das ganze Thier umgibt, dem Schweinespeck, sondern aus den im Innern des Körpers angesetzten Fettpartien gewonnen.

Dieses Fett ist von körniger, salbenartiger Consistenz, rein weiss und angenehm schmeckend. Es besteht aus Oleïn, Palmitin und Stearin und enthält nach Allen und Thomson 0·23 Procente unverseifbarer Substanz.

Aus der Jodzahl 59·0 berechnet sich ein Oleïngehalt von 68·4 Procenten, Braconnot gibt den Oleïngehalt zu 62 Procenten an.

Schweinefett wird an der Luft ziemlich rasch gelb und ranzig und nimmt dann aus kupfernen oder bleiglasirten Gefässen Kupfer oder Blei auf, wodurch es giftig wird. (Nachweis s. S. 62.)

Zur Gewichtsvermehrung des Schweinefettes wird vornehmlich Wasser benutzt. Um das Fett fähig zu machen, grössere Quantitäten desselben aufzunehmen, setzt man etwas Alaun oder Kalk zu. 2 bis 5 Procente Alaun, 1 Procent Kalk können schon die Gegenwart von 12—15 Procent Wasser maskiren[1]). (S. auch Talg.)

Von Rindstalg kann Schweineschmalz nach Belfield[2]) durch die mikroskopische Untersuchung unterschieden werden. Schweineschmalz krystallisirt aus einer ätherischen Lösung in rhomboïdischen Blättchen mit schief abgeschnittenen, winkeligen Ecken, während Talg pflaumenförmige oder wie ein *f* gekrümmte Krystalle gibt. Die Anzahl von Krystallen der beiden Formen lässt eine Schätzung des Mengenverhältnisses zu.

Durch Auspressen des Schweinefettes bei 0° C. kann man es in Schmalzöl, Specköl (Huile de graisse, Lard oil) und in einen festen Antheil, das sogenannte Solarstearin trennen, welch letzteres der Kerzenfabrikation zugeführt wird.

Specköl hat das specifische Gewicht 0·915 (Allen), die Verseifungszahl 191—196 (Moore) und beginnt unter 0° C. Stearin auszuscheiden. Es dient als Speiseöl, Maschinenschmieröl und Brennöl und wird in der Wollenindustrie verwendet.

---

[1]) Bericht des Pariser Laboratoriums.

[2]) Repertorium f. analyt. Chemie 1883.

### 5. Gänsefett.

*Graisse d'oie. — Goose's fat.*

Schmilzt bei 25—26°, erstarrt bei 18° und erwärmt sich dabei auf 22° C. (Schädler).

Verseifungszahl: 192·6 (Valenta). — Jodzahl: 71·5 (Erban u. Spitzer).

Das Gänsefett ist durchscheinend, blassgelb und von körniger Consistenz, es enthält neben Oleïn, Palmitin und Stearin auch etwas Caprin.

### 6. Knochenfett.

*Knochenöl. — Graisse d'os, Petit suif. — Bone fat.*

Specifisches Gewicht: 0·914—0·916 (Allen).

Schmelzpunkt: 21—22°. Erstarrt bei 15° C. unter Temperaturerhöhung auf 17° C. (Schädler).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 30·0, Erstarrungspunkt: 28·0 (Hübl).

Verseifungszahl: 190·9 (Valenta).

Jodzahl der Fettsäuren: Rohes Fett 57·4. Raff. Fett 55·7—57·3 (Morawski und Demski).

Diese Zahlen gelten nur für das durch Auskochen von frischen Knochen bereitete Fett. Dasselbe ist weiss bis gelblich, von schwachem Geruch und Geschmack und weicher Consistenz. Es wird schwer ranzig und bildet desshalb ein sehr geschätztes Schmiermaterial.

Die grössten Mengen des in den Handel kommenden Knochenfettes werden aus alten, theilweise in Fäulniss übergegangenen Knochen gewonnen. Solches Knochenfett hat eine braune Farbe und einen unangenehmen Geruch und besitzt einen höheren Schmelzpunkt als das reine Oel. Es enthält grosse Mengen freier Fettsäuren, ferner Kalkseifen, welche dem Knochenfette eine grössere Menge Wasser einverleiben, und milchsauren Kalk.

### 7. Wollschweissfett.

*Wollfett. — Suint, oesype. — Wool fat.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·973 (Schädler).

Schmelzpunkt: 39—42·5° C. (Stöckhardt).

Durch Extrahiren von Schafwolle mit Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther u. dergl. gewonnenes Wollfett ist eine schmierige,

unangenehm riechende, gelbe oder braune Masse, die sich in Folge ihres grossen Gehaltes an Cholesterin, Isocholesterin, Stearinsäure- und Palmitinsäure-Cholesteryläther und Cerotinsäure-Ceryläther nur sehr unvollständig verseifen lässt. Ausserdem enthält es noch Glyceride, unter welchen auch die der niedrigeren Fettsäuren, z. B. der Valeriansäure vorkommen, und Kaliseifen der genannten Säuren. Der Destillation unterworfen gibt es das folgende ebenfalls im Handel vorkommende Produkt.

#### Destillirtes Wollschweissfett.[1])

Schmelzpunkt: 42·1°. — Erstarrungspunkt: 40° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 41·8, — Erstarrungspunkt: 40° C.
Verseifungszahl des Fettes: 169·8, der Fettsäuren 170·8.
Jodzahl: 36·0 (Hübl).

Das destillirte Wollschweissfett besteht fast ausschliesslich aus freien Fettsäuren und Cholesterin. Behandelt man es nach dem gewöhnlichen Verfahren zur Abscheidung der unlöslichen Fettsäuren, so erhält man eine weisse Masse, die nach einigen Tagen gelb, dann orange wird und den durch die Gegenwart flüchtiger Fettsäuren bedingten Geruch des Wollschweissfettes wieder annimmt.

Wollschweissfett lässt sich in anderen Fetten mit Hilfe der Cholesterinprobe leicht nachweisen. (S. Talg S. 276.)

## III. Wachsarten des Pflanzenreichs.

Hier sind zu nennen das Myricawachs, Palmwachs und Carnaubawachs. Nur über das letztgenannte liegen etwas ausführlichere analytische Daten vor.

#### Carnaubawachs.

*Cearawachs. — Cire de Carnahuba, de Carnauba. — Carnauba wax.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·995 bis 0·999 (Schädler).
Schmelzpunkt: 84·1° (Mills und Akitt), frisch gereinigt: 85—86°, — Erstarrungspunkt: 80—81, alt: Schmelzpunkt: 90—91. — Erstarrungspunkt: 86—87° (Schädler).

---

[1]) L. Mayer, Dingler's Journal 247. 305.

Verseifungszahl: 93·1 (Becker), 79 (Hübl), 94·5—95 (Valenta). — Säurezahl: 4, — Aetherzahl: 75 (Hübl).

Das Carnaubawachs scheidet sich an der Oberfläche der Blätter der Wachspalme, Corypha cerifera Linn., Copernicia cerifera Mart. aus. Das rohe Wachs ist schmutzig grünlich oder gelblich, sehr hart und brüchig und lässt sich zu Pulver zerreiben. Es löst sich in Aether und in kochendem Alkohol vollständig auf, die Lösungen erstarren beim Erkalten unter Abscheidung einer bei 105° C. schmelzenden, krystallinischen Masse, beim Verbrennen hinterlässt es 0·43 Procent Asche.

Das Carnaubawachs besteht vornehmlich aus Cerotinsäure-Ceryläther, etwas freier Cerotinsäure und Myricylalkohol, welcher dem Wachs durch kalten Alkohol entzogen werden kann.

Es lässt sich auch mit alkoholischer Kalilauge nur sehr schwer verseifen; dies dürfte der Grund der geringen Uebereinstimmung sein, welche die oben angeführten Verseifungszahlen zeigen.

Nach Allen und Thomson sind 54·87 Procente das Carnaubawachses nicht verseifbar.

Es wird zur Kerzen- und Wachsfirnissfabrikation verwendet.

Valenta[1]) hat die Schmelzpunkte von Mischungen von Carnaubawachs mit Stearinsäure, Ceresin und Paraffin bestimmt:

| Der Zusatz von Carnaubawachs vom Schmelzpunkte 85° C. beträgt in Procenten | Mischungen von Carnaubawachs mit | | |
|---|---|---|---|
| | Stearinsäure vom Schmelzpunkte 58·5° | Ceresin vom Schmelzpunkte 72·7° | Paraffin vom Schmelzpunkte 60·13 |
| 5 | 69·75 | 79·10 | 73·90 |
| 10 | 73·75 | 80·56 | 79·20 |
| 15 | 74·55 | 81·60 | 81·10 |
| 20 | 75·20 | 82·53 | 81·50 |
| 25 | 75·80 | 82·95 | 81·70 |

Somit erhöht ein Zusatz von 5 Procent Carnaubawachs zu einer der genannten Substanzen deren Schmelzpunkt sehr bedeutend, weitere Zusätze weniger; die Mischungen sind glänzender und fester.

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 23. 257.

## IV. Wachsarten des Thierreichs.

Hierher gehören das Bienenwachs, das chinesische oder Insectenwachs und der Walrath.

### 1. Bienenwachs.

*Cera citrina. — Cire d'Abeilles, Cire jaune. — Beeswax, Yellow wax.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·965—0·975 (Hager), 0·965—0·969 (Wagner). — Gelbes Wachs: 0·963—0·964, nicht unter 0·963 (Dieterich). 0·962—0·963 (Hardy). 0·960—0·963 (Schädler). Weisses Wachs: 0·973, 0·965 bis 0·969 (Schädler), nicht unter 0·967 (Dieterich).

Schmelzpunkt: Gelbes Wachs: 62—62·5° (Schädler), 64° (Lepage), 61·5—62° (Payen). — Weisses Wachs: 63—64° (Schädler), 65° (Barfoed), 69—70° C. (Lepage).

Verseifungszahl: 97—107 (Becker), 95 (Hübl). — Aetherzahl: 75, — Säurezahl: 20 (Hübl).

Das rohe Wachs (gelbes Wachs) ist in der Regel gelblich bis gelb gefärbt, jedoch kommen auch Wachssorten von meist aussereuropäischem Ursprunge in den Handel, welche eine grünliche, röthliche oder braune Farbe zeigen. Es besitzt den angenehmen Geruch des Honigs und ist nahezu geschmacklos. Bei niedriger Temperatur ist es spröde, sein Bruch ist feinkörnig. Durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser gereinigt und in Form von Körnern, Fäden oder Bändern an der Sonne gebleicht, liefert es das weisse Wachs. Dieses ist rein weiss oder schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos, an den Kanten durchscheinend, spröder und schwerer als das gelbe Wachs. Sein Bruch ist glatt, nicht körnig.

Wachs fühlt sich nicht fettig an, in geschmolzenem Zustande auf Papier gebracht, macht es einen bleibenden durchscheinenden Fleck.

Gelbes Wachs enthält immer Pollenkörner, wodurch sein qualitativer Nachweis in Mischungen mit Hilfe des Mikroskopes leicht gelingt.

Wachs ist im Wesentlichen ein Gemenge von roher Cerotinsäure und Myricin (Palmitinsäure-Myricyläther), enthält jedoch in geringerer Menge noch andere Substanzen beigemischt, von denen einige isolirt worden sind. Nach Schwalbe hat der im Bienen-

wachs enthaltene Myricylalkohol nicht die Formel $C_{30}H_{62}O$ sondern $C_{31}H_{64}O$, ausserdem seien darin noch andere Fettalkohole (Cerylalkohol etc.) enthalten. Ferner fand Schwalbe noch 2 Kohlenwasserstoffe im Wachs, die bei 60·5 und 67° C. schmelzen. Der Gehalt an beiden zusammen beträgt 5 bis 6 Procent.

Nach den gut übereinstimmenden Versuchen von v. Hübl und Hehner verhalten sich die Gehalte an freier Cerotinsäure und an Myricin wie 14 : 86.

Kalter Alkohol nimmt nichts aus dem Wachs auf, kochender löst die gesammte Cerotinsäure und etwas Myricin. Lackmuspapier wird von der Lösung nur schwach geröthet, dagegen mit Alkali neutralisirtes Phenolphtalëin sofort entfärbt. Beim Erkalten scheidet sich die Cerotinsäure nach einigem Stehen in dünnen Nadeln so vollständig ab, dass das Filtrat bei Zusatz von Wasser nicht trübe, sondern nur schwach opalisirend wird.

In warmem Aether ist das Bienenwachs leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder theilweise aus.

An kohlensaures Natron oder verdünnte Alkalien gibt es nichts ab, von alkoholischer Kalilauge wird es verseift. Dabei liefert es 53—54 Procent Myricylalkohol, welcher, da er in Wasser unlöslich ist, als unverseifbarer Bestandtheil des Wachses angeführt wird.

Bienenwachs wird sehr häufig verfälscht und zwar sowohl in rohester Weise mit gepulverten Mineralsubstanzen als auch mit Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Carnaubawachs, Harz, Paraffin und Ceresin.

**Prüfung des Bienenwachses auf Verfälschungen.**

Nach Long[1]) prüft man Bienenwachs in folgender Weise mit dem Mikroskope:

Man bringt einige Tropfen einer Lösung der Probe in Chloroform auf ein Objectivglas und legt, nachdem sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen überzogen hat, ein Deckblättchen auf. Nach einiger Zeit entstehen charakteristische Krystallaggregate, welche das Aussehen einer Turnhantel haben, deren Kugeln aber statt aus festen Massen aus gekrümmten Nadeln bestehen. Bei einem Gehalte von 20 Procenten Paraffin, Talg oder Stearinsäure verändert sich das Bild sehr. Paraffin scheint die Krystallbildung zu verhindern, Fette

[1]) Chemiker Zeitung 9. 1504.

und Fettsäuren geben neben den Wachskrystallen die ihnen eigenthümlichen Krystalle.

Robineaud extrahirt 1 Gramm Wachs mit 50 ccm kaltem Aether. Bleiben dabei weniger als 0·5 Gramm ungelöst, so ist die Probe mit Paraffin, Ceresin, Talg, Stearinsäure oder Harz versetzt, ein Zusatz von Pflanzenwachs kann aber auf diese Weise nicht erkannt werden.

Vogel schüttelt 1 Theil der möglichst fein zertheilten Probe mit der 6- bis 8fachen Chloroformmenge, filtrirt ab und wägt den Rückstand, welcher bei reinem Bienenwachs 75 Procent betragen muss.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes und des specifischen Gewichtes geben, wie unten gezeigt werden wird, häufig werthvolle Fingerzeige zur Entdeckung von Verfälschungen, den meisten Aufschluss bietet aber die Köttstorfer'sche Methode in der Form, wie sie von v. Hübl und von Hehner zur Wachsprüfung angewendet wird.

Becker[1]) war der erste, der die Köttstorffer'sche Methode zur Wachsprüfung anwendete. Er schreibt vor, 2 Gramm des geschmolzenen und filtrirten Wachses mit 25 ccm $^1/_2$- bis $^1/_1$-Normalkalilauge in einem Kolben von ca. 150 ccm Inhalt zu verseifen. Der Kolben wird mit einer zweikugeligen Sicherheitsröhre verschlossen, in welche man so viel Quecksilber giesst, dass ein Druck von 5 ccm entsteht. Man stellt auf ein kochendes Wasserbad, schwenkt um, bis Alles geschmolzen ist, erwärmt $^1/_2$ Stunde, verdünnt mit 50 ccm absolutem Alkohol und titrirt mit Salzsäure und Phenolphtalëin. Während des Titrirens bringt man den Kolben von Zeit zu Zeit auf das Wasserbad zurück, um den Niederschlag, welchen die kalte Salzsäure erzeugt, wieder aufzulösen.

Dabei wurden folgende Verseifungszahlen gefunden:

| | |
|---|---|
| Bienenwachs | 97—107 |
| Ceresin | 0·0 |
| Japanwachs | 224·4 |
| Carnaubawachs | 93·1 |
| Walrath | 108·1 |
| Talg | 196·5 |
| Harz | 194·3 |

Da sich leicht wachsähnliche Gemenge mit der Verseifungszahl 97 bis 107 herstellen lassen, so ist die Bestimmung der Verseifungszahl allein nicht ausreichend.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 19. 241.

v. Hübl ermittelt desshalb die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Absättigung der in 1 Gramm Wachs enthaltenen Cerotinsäure nöthig ist (Säurezahl) und dann erst die Verseifungszahl. Die Differenz zwischen beiden gibt die Aetherzahl, das ist die zur Verseifung des Palmitinsäure-Myricyläthers verbrauchte Anzahl von Milligrammen Kalihydrat.

Wachsprüfung nach Hübl: 3 bis 4 Gramm Substanz werden mit ca. 20 ccm 95procentigem Alkohol bis zum Schmelzen erwärmt und unter Schütteln und, wenn nöthig, unter neuerlichem Erwärmen mit $^1/_2$-Normalkalilauge und Phenolphtalëin titrirt. Sodann lässt man ca. 20 ccm der titrirten Kalilauge nachfliessen, erwärmt 45 Minuten auf dem Wasserbade, wobei der von Becker empfohlene Quecksilberverschluss entbehrt werden kann, und titrirt mit $^1/_2$-Normalsalzsäure zurück.

Die Säurezahl liegt meist bei 19—21 und ist am häufigsten 20, die Aetherzahl bei 73—76 und ist am häufigsten 75.

Die höheren und niedrigeren Zahlen kommen meist zusammen vor, so dass das Verhältniss der Säurezahl zur Aetherzahl nur zwischen 3·6 und 3·8 schwankt und durchschnittlich mit 3·70 angenommen werden kann.

Für reines, nur aus Cerotinsäure und Myricin bestehendes Wachs berechnet sich die Verseifungszahl 90 bis 91, das Wachs muss somit noch andere Stoffe als die genannten enthalten. Die niedersten Zahlen zeigen aus alten, dunkelgelben Waben gewonnene Produkte, ihre Verseifungszahlen liegen meist bei 93, die specifischen Gewichte unter 0·960.

Wachs aus weissen Waben von hohem specifischen Gewichte hat die Zahl 96, die Verhältnisszahl bleibt aber stets die gleiche.

Die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel geben, nach dieser Methode untersucht, folgende Zahlen:

| | Säurezahl | Aetherzahl | Verseifungszahl | Verhältnisszahl |
|---|---|---|---|---|
| Japanwachs | 20 | 200 | 220 | 10 |
| Carnaubawachs | 4 | 75 | 79 | 19 |
| Unschlitt | 4 | 176 | 180 | 44 |
| Stearinsäure | 195 | 0 | 195 | 0 |
| Harz | 110 | 1·6 | 112 | 0·015 |
| Ceresin, Paraffin | 0 | 0 | 0 | — |
| Bienenwachs (gelbes) | 20 | 75 | 95 | 3·75 |

Findet man die Verseifungszahl unter 92 und ist zugleich die Verhältnisszahl die des reinen Wachses, so ist Ceresin oder Paraffin beigemischt.

Ist die Verhältnisszahl grösser als 3·8, so ist wahrscheinlich Japanwachs, Carnaubawachs oder Unschlitt zugesetzt. Ist dabei die Säurezahl kleiner als 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Ist die Verhältnisszahl kleiner als 3·6, so ist Stearinsäure oder Harz zugesetzt.

Wachsprüfung nach Hehner[1]). Die Hehner'sche Methode unterscheidet sich von der vorhergehenden nur dadurch, dass Methylalkohol statt des Aethylalkohols genommen wird und die Resultate nicht in Milligrammen Kalihydrat angegeben werden, sondern dass die in der Probe enthaltenen Gewichtsprocente Cerotinsäure und Myricin unter der Annahme berechnet werden, dass 1 ccm Normallauge 0·41 Gramm Cerotinsäure neutralisirt und 0·676 Gramm Myricin zerlegt. Dabei wurde gefunden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cerotinsäure | 12·17—15·91 %, | im Durchschnitt | 14·40 % |
| Myricin | 85·95—96·02 - | - - | 88·09 - |

Die Summe beträgt meist über 100 und erreicht bisweilen 110, was mit der Beobachtung v. Hübl's übereinstimmt, dass mehr als die aus der Zusammensetzung des Wachses berechnete Kalimenge zur Verseifung verbraucht wird.

Rechnet man aus den von Hehner gefundenen Durchschnittswerthen die Hübl'sche Verhältnisszahl, so findet man 3·59, die Resultate beider Methoden stimmen somit sehr gut miteinander überein.

**Bestimmung von Ceresin und Paraffin in Wachs.**

Hat man mit Hilfe des Hübl'schen Verfahrens Paraffin oder Ceresin im Wachs nachgewiesen, so kann man die Quantität eines solchen Zusatzes mit einer rohen Annäherung berechnen. Nimmt man die mittlere Verseifungszahl des reinen Wachses zu 95 an und ist die Verseifungszahl $k$ der Probe bedeutend niedriger gefunden worden, so ergibt sich deren Paraffin- oder Ceresingehalt in Procenten aus der Gleichung:

$$P = 100 - \frac{100\,k}{95}$$

Auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes kann zur Erkennung eines Paraffin- oder Ceresinzusatzes dienen.

Die Bestimmung wird am besten mittelst der Schwimmprobe

[1]) Dingler's Journal 251. 168.

in verdünntem Alkohol ausgeführt; derselbe wirkt bei gewöhnlicher Temperatur während der Versuchsdauer auch auf reines Paraffin nicht merklich lösend.

Reines Wachs muss in Weingeist von 0·961, jedenfalls aber in Weingeist von 0·955 specifischem Gewicht untersinken.

Buchner[1]) gibt folgende specifischen Gewichte für Wachs und Ceresin an:

| | |
|---|---|
| Gelbes Wachs | 0·959 |
| Weisses Wachs | 0·955 |
| Ceresin | 0·858—0·901 |

und verlangt demnach, dass reines Wachs in Weingeist von 0·950 spec. Gewicht untersinke.

Die Berechnung der Quantität des Zusatzes aus dem specifischen Gewichte der Probe gibt sehr unsichere Resultate, weil die specifischen Gewichte von Wachs, noch mehr aber die von Paraffin und Ceresin schwanken.

Wagner[2]) hat eine Tabelle über die specifischen Gewichte von Mischungen von Wachs und einem Paraffin von dem ungewöhnlich niedrigen specifischen Gewichte 0·871 entworfen.

| Wachs | Paraffin | Specifisches Gewicht |
|---|---|---|
| 0 | 100 | 0·871 |
| 25 | 75 | 0·893 |
| 50 | 50 | 0·920 |
| 75 | 25 | 0·942 |
| 80 | 20 | 0·948 |
| 100 | 0 | 0·969 |

Dieterich[3]) bestimmte die specifischen Gewichte von Mischungen von Wachs und Ceresin. (S. nebenstehende Tabelle.)

Auf das Verhalten des Wachses beim Erwärmen mit Schwefelsäure, wobei es vollständig verkohlt wird, während gewöhnliches Paraffin gar nicht, sogenanntes weiches Paraffin aber weit schwerer angegriffen werden soll, haben Dullo[4]), Liès-Bodart[5]), Hager[6])

---

[1]) Dingler's Journal 231. 272.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 5. 280.
[3]) Wagner's Jahresber. 1882. 1028.
[4]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 2. 510.
[5]) ibid. 5. 252.
[6]) ibid. 9. 419.

| Gelbes Wachs | Gelbes Ceresin | Spec. Gew. der Mischung | Weisses Wachs | Weisses Ceresin | Spec. Gew. der Mischung |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 0·963 | 100 | 0 | 0·973 |
| 90 | 10 | 0·961 | 90 | 10 | 0·968 |
| 80 | 20 | 0·9575 | 80 | 20 | 0·962 |
| 70 | 30 | 0·953 | 70 | 30 | 0·956 |
| 60 | 40 | 0·950 | 60 | 40 | 0·954 |
| 50 | 50 | 0·944 | 50 | 50 | 0·946 |
| 40 | 60 | 0·937 | 40 | 60 | 0 938 |
| 30 | 70 | 0·933 | 30 | 70 | 0·934 |
| 20 | 80 | 0·931 | 20 | 80 | 0·932 |
| 10 | 90 | 0·929 | 10 | 90 | 0·930 |
| 0 | 100 | 0·922 | 0 | 100 | 0·918 |

und Andere Methoden zur Erkennung von Paraffin in Wachs zu begründen versucht, die aber so unsichere Resultate geben, dass sie nicht mehr angewendet werden.

Buchner[1]) kocht die Probe mit concentrirter weingeistiger Kalilauge (1 Theil Kalihydrat und $2^1/_2$ bis 3 Theile 90-procentigen Alkohols) einige Minuten in einem weiten Proberöhrchen, leert dann in ein enges Proberöhrchen über und belässt längere Zeit im Wasserbade. Bei reinem Wachs bleibt die Lösung klar, bei ceresinhaltigem schwimmen die Kohlenwasserstoffe als Oelschicht auf der meist gefärbten Kalilösung. Sollte die Trennung in zwei Schichten nicht bald eintreten, so erfolgt sie sofort, wenn man ein wenig Alkohol zusetzt und noch einmal in das Wasserbad einstellt.

Hager[2]) erhitzt 2 Gramm Wachs mit 5 ccm einer Lösung von kohlensaurem Natron bis zum Schmelzen des Wachses, schüttelt kräftig durch und mischt nach und nach unter Schütteln ca. 6 ccm Benzol hinzu. Es entsteht eine Emulsion, welche im Wasserbade 1 Stunde lang auf ca. 50° C. erwärmt wird, dann lässt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Bei reinem Wachs ist die obere Schichte flüssig, kaum trübe, bei Gegenwart von Paraffin oder Ceresin nicht flüssig, trübe und weiss.

---

[1]) Dingler's Journal 231. 272.

[2]) Zeitschrift. f. analyt. Chemie 19. 241.

### Bestimmung von Neutralfetten in Wachs.

Auch diese Verfälschung wird durch das Hübl'sche Verfahren angezeigt.

Man kann ferner nach dem S. 88 beschriebenen Verfahren eine Bestimmung des in der Probe enthaltenen Glycerins vornehmen. Reines Wachs liefert kein Glycerin, die Fette im Durchschnitte 10 Procent, multiplicirt man somit die Glycerinausbeute mit 10, so erfährt man mit einer ziemlich guten Annäherung den Procentgehalt der Probe an Neutralfett.

Gottlieb[1]) hat den Nachweis von Neutralfetten (speciell von Talg) in Wachs auf deren Gehalt an Oleïn gegründet. 15 Gramm Wachs werden mit 100 Gramm Kalilauge von 1·20 spec. Gewicht durch Kochen verseift, die Seife mit Säure zersetzt, die aufschwimmende, aus Fettsäuren und Myricylalkohol bestehende Schichte nach dem Erkalten abgenommen, im Wasserbade geschmolzen und mit feingepulverter Bleiglätte digerirt. Die Bleiseife wird mit Aether extrahirt, wobei neben Myricylalkohol nur das Bleisalz der aus dem zugesetzten Fett stammenden Oelsäure in Lösung gehen kann. Bei Gegenwart von nur 8 Procent Talg in Wachs erzeugt in die ätherische Lösung eingeleiteter Schwefelwasserstoff schon einen starken, schwarzbraunen Niederschlag.

Man kann die Lösung auch noch vom Schwefelblei abfiltriren und eindunsten und den Rückstand auf Oelsäure prüfen. Er gibt, wenn Fett vorhanden war, auf Papier einen bleibenden Fettfleck, was nicht der Fall ist, wenn das Wachs rein war.

Mit Talg versetztes Wachs besitzt nach Chateau einen unangenehmen Geruch und Geschmack, hat nicht mehr den splitterigen Bruch des reinen Wachses, ist weniger spröde und weicher als dieses und fühlt sich fettig an. Es ist weniger durchscheinend, wird beim Reiben mit Leinwand nicht glänzend und gibt keine glänzende, sondern eine matte Schnittfläche. Ein geringer Talgzusatz ist schwer zu erkennen. Der glimmende Docht einer aus solchem Wachse angefertigten Kerze verbreitet einen Acroleïngeruch.

Die specifischen Gewichte und Schmelzpunkte von Talg und Wachs sind so verschieden, dass auch aus ihnen auf eine Verfälschung einer Wachsprobe mit Talg geschlossen werden kann. (S. Chateau-Hartmann.)

---

[1]) Polizeilich-chemische Skizzen.

Japanisches Wachs unterscheidet sich vom Bienenwachs auch durch seine leichte Verseifbarkeit. 10 Gramm der Probe werden nach Dullo[1]) mit 120 Gramm Wasser und 1 Gramm Aetznatron eine Minute lang gekocht. Dabei wird Bienenwachs nicht verseift, während japanisches Wachs eine allmählig dick und fest werdende Seife bildet, auf welcher das Bienenwachs oben aufschwimmt.

### Bestimmung des Stearinsäuregehaltes.

Die Stearinsäure geht beim Kochen der Probe mit Alkohol zusammen mit der Cerotinsäure in Lösung und scheidet sich nach dem Erkalten wie diese krystallinisch aus. Kocht man die Probe mit kohlensaurem Natron und lässt erkalten, so erstarrt die Lösung bei Gegenwart von Stearinsäure durch die Ausscheidung von stearinsaurem Natron.

Die Hübl'sche Methode gestattet ferner, die Quantität des Stearinsäurezusatzes näherungsweise zu bestimmen. Die Säurezahlen von reinem Bienenwachs und Stearinsäure sind 20 und 195, die der Probe sei gleich s gefunden. Der Stearinsäuregehalt ist dann:

$$S = \frac{100\ (s-20)}{175}$$

### Bestimmung des Harzgehaltes.

Mit Harz versetztes Wachs hängt sich nach Chateau beim Kauen an die Zähne, was bei reinem Wachs nicht der Fall ist und hat einen harzigen Geschmack. Ueberdies ist es klebrig und hat eine andere Farbe und Geruch als reines Wachs.

Kalter Alkohol löst nur das Harz auf, man verdunstet die Lösung und wägt den Rückstand.

Wird das verfälschte Wachs im geschmolzenen Zustande mit 3 bis 4 Tropfen Schwefelsäure versetzt, so färbt es sich drachenblutroth und erscheint nach dem Erstarren violett, bei sehr kleinem Harzgehalte grünlich.

Schmitt[2]) hat die Donath'sche Reaction[3]) auf Harz ganz speciell zur Wachsprüfung empfohlen.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 3. 511.

[2]) Berl. Ber. 18. 835.

[3]) Die Prüfung der Schmiermaterialien. Otto Protz. Leoben 1879.

Man kocht nach Donath 0·4 Gramm Colophonium und daneben 0·8 Gramm der fraglichen Substanz mit je 10 ccm concentrirter Salpetersäure, bis die Entwicklung von rothen Dämpfen aufgehört hat, wobei sich das Colophonium vollständig löst. Die abgekühlten Flüssigkeiten werden mit gleichen Mengen Ammoniak bis zum Vorwalten desselben versetzt, neuerdings abgekühlt und durch kleine Filterchen in zwei 100 ccm-Röhren von 2 cm Durchmesser filtrirt. Nachdem beide Flüssigkeiten die gleiche Temperatur angenommen haben, ergänzt man die vom Colophonium stammende mit Wasser bis 100 ccm und setzt zu der zweiten so lange Wasser hinzu, bis ihre Farbe genau die Intensität der anderen Probe erreicht hat. Ist dies z. B. bei einem Gesammtvolumen von 20 ccm erreicht, so enthält die Probe 10 Procente Harz. Die Methode liefert sehr ungenaue quantitative Resultate, eignet sich aber noch zum qualitativen Nachweise von nur 1 Procent Harz, da reines Wachs bei dieser Behandlung eine gelbe, harzhaltiges eine rothbraune Lösung gibt.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzes in Wachs können die Methoden von Gladding oder Hübl und Stadler (S. 124) benutzt werden. Nur muss man die verseifte Probe in bekannter Weise zuerst vom Myricylalkohol und den anderen unverseifbaren Bestandtheilen befreien und dann erst das Gemenge von Fett- und Harzsäuren in die Silbersalze überführen.

## 2. Insectenwachs.

*Chinesisches Wachs, Chinesisches Baumwachs. — Cire d'insectes, d'arbre. — Insecte white wax, Chinese wax, Chinese vegetable wax, Japanese wax, Vegetable Spermaceti, Tree wax.*

Dieses Wachs, welches wenig in den europäischen Handel kommt, ist rein weiss bis gelblich, geruch- und geschmacklos, glänzend und krystallinisch. Es sieht dem Walrath ähnlich, ist aber spröder und härter, fast pulverisirbar. Es schmilzt bei 82—83° C., und hat das specifische Gewicht 0·970 bei 15° C.

Das Insectenwachs wird von dem auf der chinesischen Esche, Fraxinus chinensis, lebenden Coccus ceriferus Fabr. producirt. Es besteht aus fast reinem Cerotinsäure-Cerylätber.

### 3. Walrath.

*Spermacet. — Sperma Ceti, Cetaceum. — Cétine, Ambre blanc, Blanc de baleine. — Spermaceti, Cetine.*

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0·960 (Dieterich), 0·943 (Schädler).

Schmelzpunkt: 43·5—44·1 (Rüdorff), 45° C. (Barfoed). — Erstarrt bei 43·4—44·2 (Rüdorff).

Verseifungszahl: 108·1 (Becker).

Der Walrath wird aus dem Pottwalthran (s. dort) gewonnen. Er bildet eine schön glänzende, weisse, durchscheinende, blättrig-krystallinische, spröde Masse, die im geschmolzenen Zustande auf Papier gebracht einen Fettfleck macht.

In kaltem 98-procentigen Alkohol ist er sehr wenig, in 90-procentigem ganz unlöslich, löst sich dagegen in heissem Alkohol leicht auf und krystallisirt beim Erkalten aus. Seine Lösungen röthen Lackmus nicht.

Der Hauptbestandtheil des Walrathes ist Cetin (s. S. 34), d. i. Palmitinsäure-Cetyläther, ausserdem enthält er noch geringe Mengen von ähnlichen Aethern und von Glyceriden, von welchen das Cetin durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden kann. Auf diese Weise gereinigtes Cetin gibt beim Erhitzen keinen Acroleïngeruch, was bei gewöhnlichem Spermacet der Fall ist. Walrath lässt sich mit alkoholischer Kalilauge leicht verseifen, verdünnt man die Lösung mit Wasser, so fällt Cetylalkohol aus.

Man kann den Walrath nicht leicht verfälschen, weil er durch jeden Zusatz seine Eigenschaften sehr auffallend ändert, weniger durchscheinend wird und seine krystallinische Structur verliert. Zu seiner Prüfung auf Zusätze von Stearinsäure, Talg, Paraffin und Bienenwachs könnte man übrigens wie beim Bienenwachs vorgehen, wobei zu bemerken ist, dass er keine freien Fettsäuren enthält.

# Alphabetisches Sachregister.





